

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051814

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08L 13/00

C08K 3/00

C08K 5/00

C08L 15/00

(21)Application number : 2002-212218

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 22.07.2002

(72)Inventor : NATORI JUNICHIRO
CHINO KEISUKE

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition having excellent processability and recyclability without damaging properties such as compression set.

SOLUTION: The thermoplastic elastomer composition contains (i) a maleic anhydride-modified thermoplastic elastomer, (ii) a thermoplastic elastomer having a carbonyl-containing group and a nitrogen-containing heterocycle on a side chain and (iii) a compound containing a metal element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i),
Thermoplastic elastomer which has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain (ii),

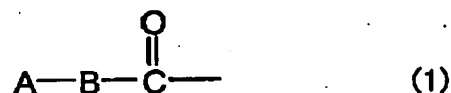
The compound containing a metallic element (iii),

The thermoplastic-elastomer constituent to contain.

[Claim 2]

The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 with which said side chain has the structure expressed with the following type (1).

[Formula 1]

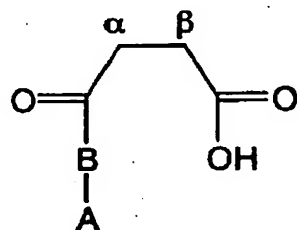


(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B is the organic radical which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)

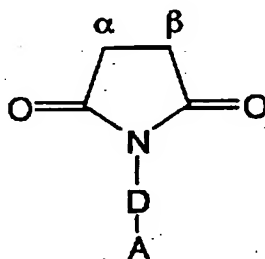
[Claim 3]

The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 or 2 which has the side chain expressed with the following formula (2) which said side chain combines with a principal chain at least by the alpha position or beta, or (3).

[Formula 2]



(2)



(3)

(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B and D are the organic radicals which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)

[Claim 4]

The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 to 3 whose metallic elements of

the compound (iii) containing said metallic element are one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of Li, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, and aluminum.

[Claim 5]

The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 to 4 said whose nitrogen-containing heterocycle is a triazole ring, a thiadiazole ring, or a pyridine ring.

[Claim 6]

The thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 to 5 which carries out 1-200 mass section content of carbon and/or the silica to said thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the thermoplastic-elastomer constituent which has the property (it may only be hereafter called "recycle nature") which repeats arch forming and bridge formation dissociation by the temperature change, and can be reproduced. Especially, physical properties, such as a compression set, are not spoiled but it is related with the thermoplastic-elastomer constituent which is excellent in workability and recycle nature.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, reuse of a used ingredient is desired from positions, such as environmental protection and saving resources. Although vulcanized rubber has the stable three-dimensional network in which the high polymer and the vulcanizing agent carried out covalent bond and shows very high reinforcement, a remolding is difficult for it because of bridge formation by strong covalent bond. On the other hand, thermoplastic elastomer can use physical bridge formation and it can carry out fabrication easily by heating melting, without needing complicated vulcanization and forming cycle containing preforming etc.

As an example of a type of such thermoplastic elastomer, including the resinous principle and the rubber component, a microcrystal resinous principle serves as a hard segment which plays the role of the point of a three-dimensional network constructing a bridge, and prevents the plastic deformation of a rubber component (soft segment), and the thermoplastic elastomer deformed plastically by softening or fusion of a resinous principle is known for ordinary temperature according to the temperature up. However, in such thermoplastic elastomer, since the resinous principle is included, rubber elasticity tends to fall. Therefore, the ingredient which can give thermoplasticity, without including a resinous principle is called for.

[0003]

The metal content organic polymerization ingredient with which a nitrogen-containing heterocycle content radical contains the compound which contains the organic polymer and the specific metallic element which have been directly combined with the principal chain through an organic radical at the 2nd place to the ring configuration nitrogen including a carbonyl group content radical and a nitrogen-containing heterocycle content radical in a side chain is indicated by JP,8-239583,A to this technical problem. This metal content organic polymerization ingredient can fully show a melting fluidity with the molding temperature of thermoplastics, such as olefin system resin which has not received denaturation, has mechanical strengths, such as breaking strength which was excellent in low temperature with arch forming, repeats arch forming and bridge formation dissociation (softening) by the temperature change, and is reproducible.

The metal content organic polymerization ingredient which has such a property is expected as an ingredient excellent in recycle nature without physical-properties change, even if the utility value on the industry and the value on environmental protection are high and it repeats arch forming and bridge formation dissociation.

[0004]

However, this metal content organic polymerization ingredient may not have an enough compression set at the time of ****(ing) after the configuration retention at the time of weighting, and a predetermined time load in a matter property. Moreover, when thermoplastic elastomer is used for a principal chain, this metal content organic polymerization ingredient has a very low degree of hardness, and there is a point inadequate for that property in using the use as rubber material etc. as an elastic member.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

As a technique which solves the above-mentioned problem, this invention persons The thermoplastic elastomer which has a carbonyl content radical and a nitrogen-containing n membered-ring content radical ($n \geq 3$) in a side chain, and said nitrogen-containing n membered-ring content radical combines with a principal chain through an organic radical directly by the place [3rd] - the n-th place of the, the [of the periodic table] -- the [2A group and] -- the [3A group and] -- the [4A group and] -- the [5A group and] -- the [6A group and] -- 7A group -- the [the 8th group and] -- the [1B group and] -- the [2B group and] -- the [3B group and] -- the [4B group and] -- the thermoplastic-elastomer constituent characterized by including the compound of at least one metal chosen from 5B group Without spoiling the outstanding recycle nature, it has sufficient degree of hardness to use it as an elastic member, and the thermoplastic-elastomer constituent with which configuration retention has been improved and which repeats hardening and fluidization by the temperature change, and can be reproduced was proposed (application-for-patent No. 122598 [2001 to] specification).

[0006]

However, this thermoplastic-elastomer constituent may be inferior to the operability (workability) when mixing and kneading this metal depending on the metal (compound containing a metallic element) to be used.

Furthermore, the further improvement of workability, recycle nature, etc. is called for, holding physical properties, such as a compression set of a thermoplastic-elastomer constituent, in the present condition which the physical properties required of a thermoplastic-elastomer constituent, the description, etc. develop by optimization of technological innovation in recent years, an ingredient, etc., the simplification of a production process, shortening, etc.

[0007]

Then, this invention does not spoil physical properties, such as a compression set, but aims at offering the thermoplastic-elastomer constituent which is excellent in workability and recycle nature.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve this technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, by making the constituent containing the thermoplastic elastomer which has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain, and the compound containing a specific metallic element mix maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer, this invention persons did not spoil physical properties, such as a compression set, but did the knowledge of excelling at workability and recycle nature, and completed this invention.

[0009]

That is, this invention is made based on the above-mentioned knowledge, and offers the following (I) - (VI).

[0010]

(I) Maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i),

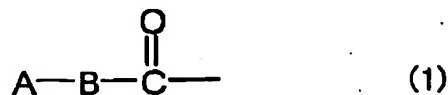
Thermoplastic elastomer which has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain (ii),

The thermoplastic-elastomer constituent containing the compound (iii) containing a metallic element.

[0011]

(II) Thermoplastic-elastomer constituent given in (I) in which said side chain has the structure expressed with the following type (1).

[Formula 3]

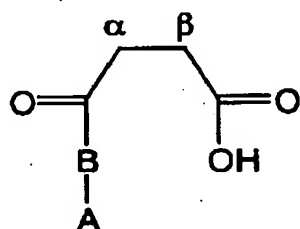


(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B is the organic radical which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)

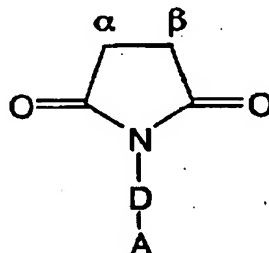
[0012]

(III) A thermoplastic-elastomer constituent given in (I) which has the side chain expressed with the following formula (2) which said side chain combines with a principal chain at least by the alpha position or beta, or (3), or (II).

[Formula 4]



(2)



(3)

(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B and D are the organic radicals which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)

[0013]

(IV) Thermoplastic-elastomer constituent given in either of (I) - (III) whose metallic elements of the compound (iii) containing said metallic element are one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of Li, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, and aluminum.

[0014]

(V) Thermoplastic-elastomer constituent given in either of (I) - (IV) said whose nitrogen-containing heterocycle is a triazole ring, a thiadiazole ring, or a pyridine ring.

[0015]

(VI) Thermoplastic-elastomer constituent given in either of (I) - (V) which carries out 1-200 mass section content of carbon and/or the silica to said thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section.

[0016]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained at a detail.

The thermoplastic-elastomer constituent (it may only be hereafter called "the constituent of this invention") of this invention is characterized by containing maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i). That is, the constituent of this invention is a thermoplastic-elastomer constituent containing maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i), and the thermoplastic elastomer (ii) which has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain and the compound (iii) containing a metallic element.

[0017]

By making the compound (iii) which contains a metallic element in a thermoplastic-elastomer constituent contain, ionic bond, coordinate bond, etc. with the carbonyl group or nitrogen-containing heterocycle contained in the metallic element and thermoplastic elastomer (ii) of the

compound containing this metallic element are formed, and crosslinking density improves. Moreover, the interaction (hydrogen bond) of Hazama of a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle is strengthened by this ionic bond and coordinate bond. Therefore, it is thought that configuration retention (compression set), a degree of hardness, etc. are improved. the bridge formation formed of this metallic element, a carbonyl group, or nitrogen-containing heterocycle here depending on the metallic element of the compound containing the above-mentioned metallic element -- being firm (permanent bridge formation ---like) -- it may join together, and the consistency of this bridge formation may become high too much, and the workability of a constituent may be inferior

[0018]

However, if this constituent is made to contain maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i), especially the workability and recycle nature of this constituent will be improved. Although the reason of this improvement effect now is not clear, it is possible that the consistency of the bridge formation which can be made to distribute the bridge formation formed for example, in a constituent between an elastomer (i) and the molecule of (ii) as one of the additional reason of that, and is formed can be adjusted etc.

[0019]

By the maleic anhydride, the maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) used by this invention denaturalizes, and the elastomeric polymer of naturally-occurring polymers or synthetic macromolecule is obtained.

Although you may have maleic-anhydride residue and functional groups other than nitrogen-containing heterocycle in the side chain, it is desirable to have only maleic-anhydride residue. Maleic-anhydride residue is introduced into the side chain or end of this elastomeric polymer (denaturation), and is not introduced into the principal chain. Moreover, maleic-anhydride residue is a cyclic anhydride radical, and a cyclic anhydride radical (part) does not carry out ring breakage.

that is, the maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) of this invention -- for example, the formula (4) which carries out a postscript -- (--- E expresses ethylene residue or propylene residue among a formula.) -- it is the thermoplastic elastomer from which the ethylene nature unsaturated bond part of a maleic anhydride reacts with an elastomeric polymer, and is obtained and which has a cyclic anhydride radical in a side chain, and does not have nitrogen-containing heterocycle like.

[0020]

The amount of maleic-anhydride denaturation is the point of not spoiling physical properties, such as configuration retention and a compression set, but excelling in workability and recycle nature, is 0.1-50-mol% preferably to 100 mol % of principal chain partial [of an elastomeric polymer], is 0.3-30-mol% more preferably, and is 0.5-10-mol% especially preferably.

[0021]

Although especially the elastomeric polymer used as the principal chain of this elastomer (i) is not limited but should generally just be well-known naturally-occurring polymers or synthetic macromolecule, it is desirable that the glass transition point is the polymer below a room temperature (25 degrees C), i.e., an elastomer. As such an elastomeric polymer, specifically For example, natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), 1, 2-butadiene rubber, a styrene butadiene rubber (SBR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), Diene system rubber, such as chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber (IIR), and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM); Ethylene-propylene rubber (EPM), Olefin system rubber; epichlorohydrin rubber; polysulfide rubber; silicone rubber, such as ethylene-butene rubber (EBM), chlorosulfonated polyethylene, acrylic rubber, a fluororubber, polyethylene rubber, and polypropylene rubber; polyurethane rubber etc. is mentioned.

[0022]

Moreover, the polystyrene system elastomeric polymer (SBS, SIS, SEBS) by which the elastomeric polymer used as a principal chain may be an elastomeric polymer (thermoplastic elastomer) containing a resinous principle, for example, hydrogenation may be carried out, a polyolefine system elastomeric polymer, a polyvinyl chloride system elastomeric polymer, a

polyurethane system elastomeric polymer, a polyester system elastomeric polymer, a polyamide system elastomeric polymer, etc. are mentioned.

[0023]

The above-mentioned elastomeric polymer may have the shape of liquefied or a solid-state. Especially the molecular weight is not limited but can be suitably chosen according to physical properties, such as crosslinking density required of the purpose of using a constituent, and a constituent.

When thinking the fluidity when heating the thermoplastic-elastomer constituent of this invention (debridge formation) as important, as for the above-mentioned elastomeric polymer, it is desirable that it is liquefied, for example, it is desirable that weight average molecular weight is 1,000-100,000 with diene system rubber, such as polyisoprene rubber and butadiene rubber, and 1,000 to especially about 50,000 are desirable. On the other hand, when thinking the reinforcement of the thermoplastic-elastomer constituent of this invention as important, as for the above-mentioned elastomeric polymer, it is desirable that it is solid-state rubber, for example, it is desirable that weight average molecular weight is 100,000-2,000,000 with diene system rubber, such as polyisoprene rubber and butadiene rubber, and 500,000-especially 1,500,000 are desirable.

[0024]

In this invention, two or more sorts can be mixed and the above-mentioned elastomeric polymer can be used. The mixing ratio in this case can be made into the ratio of arbitration according to the application for which a constituent is used, the physical properties required of a constituent.

[0025]

as for an elastomeric polymer, it is desirable that it is especially olefin system rubber, such as diene system rubber; ethylene-propylene rubber (EPM), such as natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), 1, 2-butadiene rubber, a styrene butadiene rubber (SBR), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), and isobutylene isoprene rubber (IIR), and ethylene-butene rubber (EBM). Since glass transition temperature is 25 degrees C or less, these polymers are excellent in workability and handling nature. Moreover, when denaturation by the maleic anhydride which will be later mentioned if diene system rubber is used is easy and olefin system rubber is used, it excels with tensile strength when a constituent constructs a bridge.

[0026]

In this invention, especially rates of hydrogenation, such as the amount of combined styrene of the above-mentioned styrene butadiene rubber (SBR) and a hydrogenation elastomeric polymer, etc. are not limited, but can be adjusted to the ratio of arbitration according to the application for which the constituent of this invention is used, the physical properties required of the constituent of this invention.

When using EPM, EPDM, and EBM for the principal chain of thermoplastic elastomer, the ethylene content is 15-85-mol% preferably, and is 50-70-mol% more preferably. If it is this range, it excels in the mechanical strength, the compression set, and workability when considering as a constituent.

[0027]

Moreover, when using ethylene-propylene rubber for the principal chain of the above-mentioned maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i), and the principal chain of thermoplastic elastomer (ii) mentioned later, many one of the ethylene content of the principal chain of maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) is more desirable than the ethylene content of the principal chain of thermoplastic elastomer (ii) mentioned later. When crystallinity (hard segment content) mixes high maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i), it excels in the mechanical strength when considering as a constituent.

[0028]

Maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) is the conditions usually chosen, by the maleic anhydride, it denaturalizes, and an elastomeric polymer is obtained, and it may use a commercial item.

As a commercial item, for example Maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber, such as

LIR-403 (Kuraray Co., Ltd. make) and LIR-410A (Kuraray Co., Ltd. prototype), Maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene rubber, such as TAFUMAM (MA8510, Mitsui Chemicals, Inc. make), Maleic-anhydride denaturation ethylene-butene rubber, such as TAFUMAM (MH7020, Mitsui Chemicals, Inc. make), The maleic-anhydride denaturation polyethylene of ADOMA (LF128 grade, Mitsui Chemicals, Inc. make), the maleic-anhydride denaturation polypropylene of ADOMA (QB550 grade, Mitsui Chemicals, Inc. make), etc. can be mentioned.

[0029]

The constituent of this invention contains one or more sorts of above-mentioned maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i). The mixing ratio in the case of containing two or more sorts can be made into the ratio of arbitration according to the application for which this constituent is used, the physical properties required of this constituent.

The content of the above-mentioned maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) is 1 - 50 mass section preferably to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section mentioned later, is 3 - 40 mass section more preferably, and is 5 - 30 mass section especially preferably.

If it is this range, the workability and recycle nature of a constituent will be improved by addition of maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i).

[0030]

The constituent of this invention contains thermoplastic elastomer (ii).

Thermoplastic elastomer (ii) has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in the side chain of the elastomeric polymer of naturally-occurring polymers or synthetic macromolecule.

In this invention, a "side chain" means the side chain and end of an elastomeric polymer here. Moreover, it means that a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle are carrying out stable association (covalent bond) to the atom (usually carbon) with which "it has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain" forms the principal chain of an elastomeric polymer chemically.

[0031]

Especially the elastomeric polymer used as the principal chain of this thermoplastic elastomer (ii) is not limited, but generally is well-known naturally-occurring polymers or synthetic macromolecule, and it is desirable that the glass transition point is the polymer below a room temperature (25 degrees C), i.e., an elastomer. Specifically, it is fundamentally [as what was explained by the above-mentioned maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i)] the same.

[0032]

The thermoplastic elastomer (ii) of this invention has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in the side chain of an elastomeric polymer.

As a carbonyl content radical, especially if a carbonyl group is included, it will not be limited, for example, an amide, ester, imide, a carboxy group, a carbonyl group, etc. are mentioned. It is not limited especially as a compound which can introduce such a radical, for example, a carboxylic acid, its derivative, etc. are mentioned.

As a carboxylic acid, the organic acid which has the hydrocarbon group of saturation or partial saturation may be mentioned, for example, and these hydrocarbon groups may be any, such as aliphatic series, an alicycle group, and aromatic series. Moreover, as a carboxylic-acid derivative, a carboxylic anhydride, amino acid, a thiocarboxylic acid (sulfhydryl group content carboxylic acid), ester, a ketone, amides, imide, dicarboxylic acid, its monoester, etc. are mentioned, for example.

[0033]

As a carboxylic acid, its derivative, etc., concretely For example, a malonic acid, A maleic acid, a SUKUSHIN acid, a glutaric acid, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, P-phenylenediacetic acid, para hydroxybenzoic acid, p-aminobenzoic acid, A carboxylic acid and substituent content carboxylic acids, such as mercaptoacetic acid; A succinic anhydride, A maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, phthalic anhydride, a propionic anhydride, Acid anhydrides, such as a benzoic anhydride; A maleate, malonic ester, Aliphatic series ester, such

as SUKUSHIN acid ester, glutarate, and ethyl acetate; Phthalic ester, Isophthalic acid ester, terephthalic-acid ester, ethyl-m-amino benzoate, Aromatic series ester, such as methyl-p-hydroxy benzoate; A quinone, Ketones, such as anthraquinone and a naphthoquinone; A glycine, a thyrosin, the vicine, An alanine, a valine, a leucine, a serine, threonine, a lysine, an aspartic acid, Amino acid, such as glutamic acid, a cysteine, a methionine, a proline, and N-(p-amino benzoyl)-beta-alanine; A mallein amide, A mallein amic acid (mallein monoamide), the succinic-acid monoamide, 5-hydroxy valeric amide, Amides, such as hydroxyethylacetamid, N, and N'-hexa methylenebis (acetamide), a chestnut amide, cycloserine, 4-acetamidophenol, and p-acetamide benzoic acid; imide, such as maleimide and a succinimide, is mentioned.

Also in these, as a compound which can introduce a carbonyl group, cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride, a maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, and phthalic anhydride, are desirable, and especially a maleic anhydride is desirable.

[0034]

The nitrogen-containing heterocycle which it has in the side chain of thermoplastic elastomer (ii) is introduced into a principal chain through a direct or organic radical.

If this nitrogen-containing heterocycle contains a nitrogen atom in heterocycle, what has hetero atoms other than a nitrogen atom, for example, a sulfur atom, an oxygen atom, the Lynn atom, etc. can be used for it into heterocycle. A heterocyclic compound is used here for the hydrogen bond which forms the bridge formation which will be later mentioned if it has heterocycle structure becoming strong, and the tensile strength of a constituent improving.

Moreover, the radical; cyano group; amino-group; aromatic hydrocarbon radical; ester group; ether group; acyl group which this heterocycle may have the substituent, for example, consists of halogen atoms, such as alkoxy group; fluorine atoms, such as alkyl group; methoxy groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group (ISO), and a hexyl group, an ethoxy radical, and a propoxy group (ISO), a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom; a thioether radical etc. is mentioned and it can also use combining these.

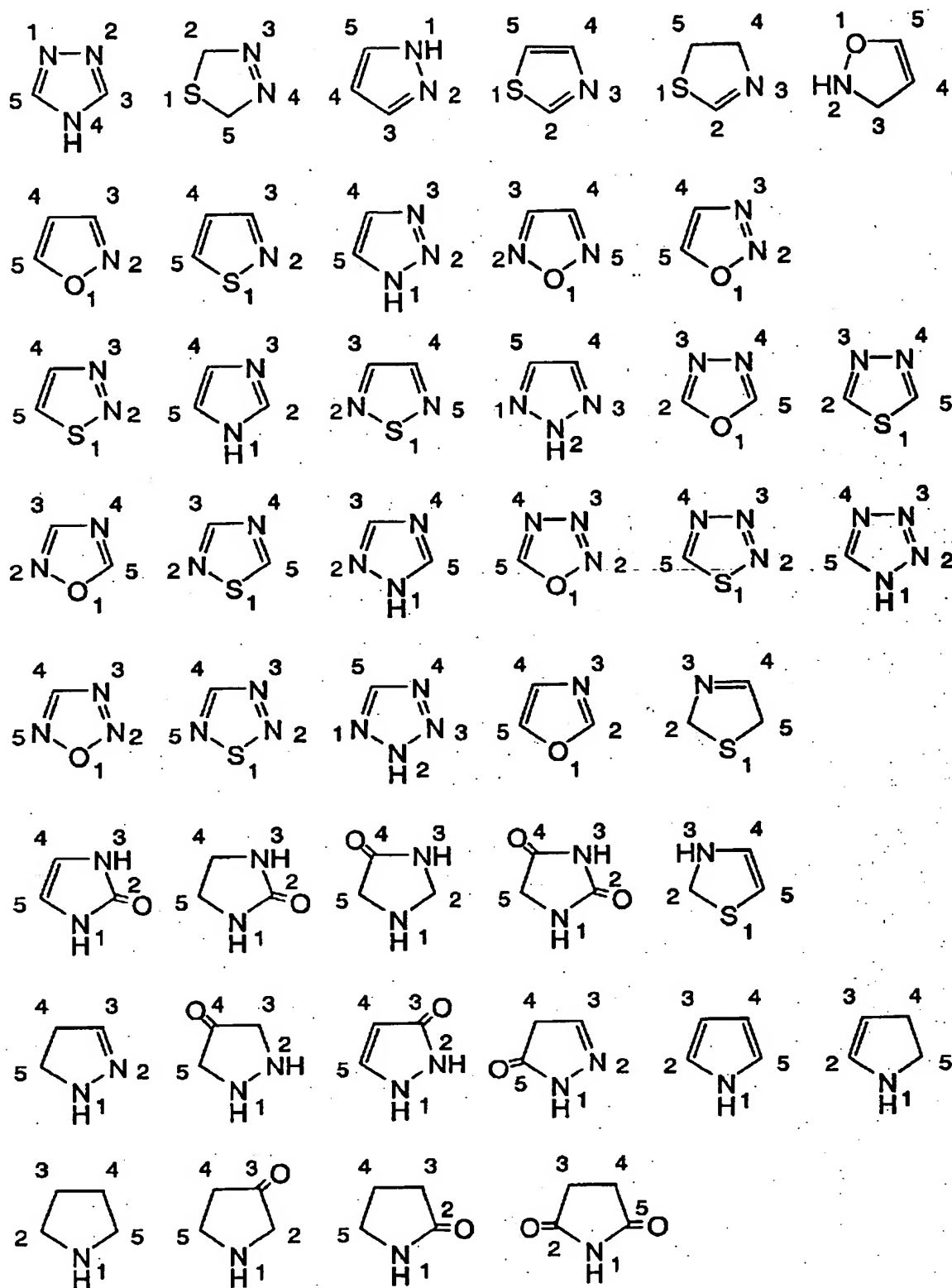
Especially the permutation location of these substituents is not limited, and the number of substituents is not limited, either. Moreover, even if it has aromaticity, it is not necessary to have but, and since the tensile strength of reinforcement of a rise constituent at the time of bridge formation will improve more if it has aromaticity, this heterocycle is desirable.

[0035]

As such nitrogen-containing heterocycle, for example Pyrrolo phosphorus, a pyrrolidone, An oxy-indole (2-oxy-indole), indoxyl (3-oxy-indole), Dioxy Indore, an isatin, the indolyl, free-wheel-plate RUIJIJIN, beta-iso indigo, A mono-porphyrin, JIPORUFIRIN, TORIPORUFIRIN, an aza-porphyrin, A phthalocyanine, hemoglobin, uroporphyrin, chlorophyll, FIRO erythrin, an imidazole, a pyrazole, triazole, tetrazole, Benzimidazole, a benzopyrazole, benzotriazol, imidazoline, Imidazolone, imidazolidone, hydantoin, pyrazoline, a pyrazolone, Pyrazolidone, indazole, a pyrid indole, a pudding, cinnoline, A pyrrole, pyrroline, Indore, indoline, oxyl Indore, A carbazole, phenothiazin, India renin, an iso indole, oxazole, A thiazole, an isoxazole, an iso thiazole, OKISA diazole, Thiadiazole, OKISA triazole, thiatriazole, a phenanthroline, Oxazine, benzoxazine, phthalazine, a pteridine, pyrazine, Phenazine, tetrazine, benzooxazole, a benzoisoxazole, Anthranil, benzothiazole, benzofurazan, a pyridine, a quinoline, An isoquinoline, an acridine, phenanthridine, anthra ZORIN, a NAFUCHI lysine, the thiazin, pyridazine, a pyrimidine, quinazoline, quinoxaline, triazine, a histidine, thoria ZORIJIN, a melamine, an adenine, a guanine, a thymine, a cytosine, etc. are mentioned. Especially about nitrogen-containing 5 membered-ring, the following compound is preferably illustrated among such nitrogen-containing heterocycles. the various substituents which these described above -- having -- **** -- hydrogenation -- or you may ****.

[0036]

[Formula 5]

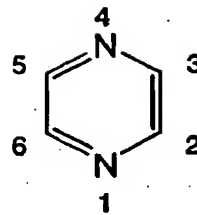
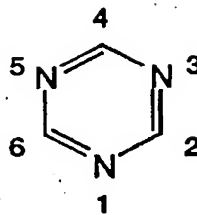
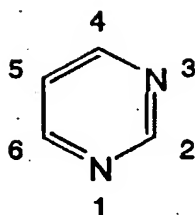
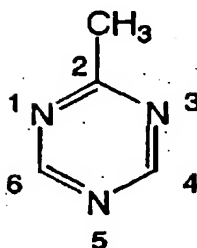
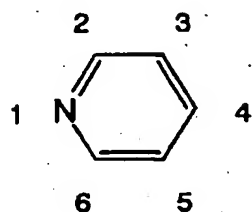


[0037]

Moreover, about nitrogen-containing 6 membered-ring, the following compound is illustrated preferably. the various substituents described above also about these -- having -- **** -- hydrogenation -- or you may ****.

[0038]

[Formula 6]

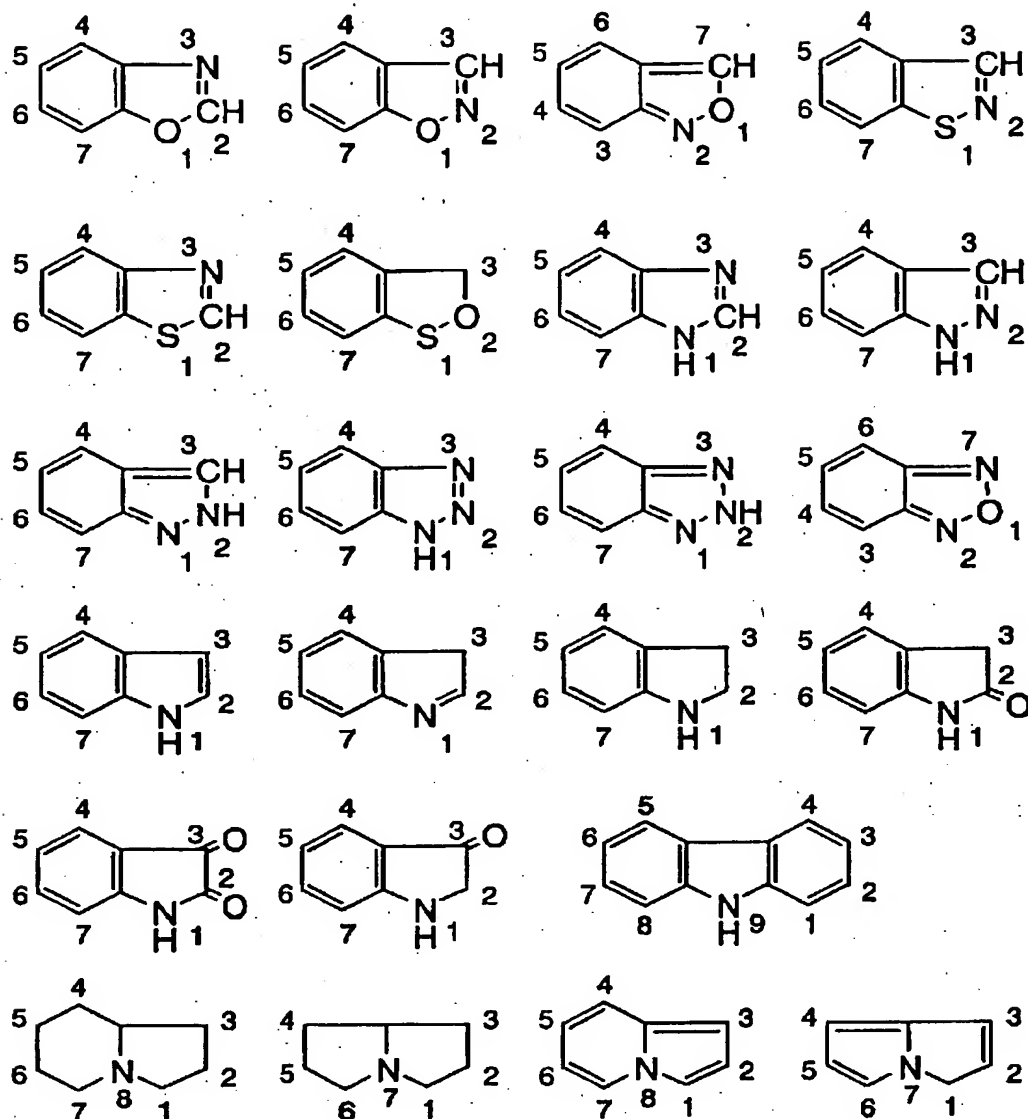


[0039]

Moreover, what the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle, the benzene ring, or nitrogen-containing heterocycles condensed can be used, for example, the following condensed ring is illustrated preferably.

[0040]

[Formula 7]



[0041]

Since it is excellent in the mechanical strength and compression set when considering as a thermoplastic-elastomer constituent that they are a triazole ring, a pyridine ring, or a thiadiazole ring and it is excellent in especially workability also in the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle, it is desirable.

[0042]

Thermoplastic elastomer (ii) is preferably introduced into a principal chain through an organic radical, although the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle is introduced into a principal chain through a direct or organic radical.

It combines with one side chain through the radical from which a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle may be introduced into the principal chain as a mutually-independent side chain, and a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle differ mutually, and thermoplastic elastomer (ii) may be introduced into the principal chain.

It is desirable that a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle are introduced into the above-mentioned polymer principal chain as one side chain expressed with the following type (1).

[0043]

[Formula 8]



(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B is the organic radical which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)

[0044]

Here, the nitrogen-containing heterocycle A is the nitrogen-containing heterocycle specifically described above.

Substituent B is an organic radical which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these atoms. Specifically for example, single bond; oxygen atom, sulfur atom, or amino-group NR'(R' is hydrogen atom or alkyl group of carbon numbers 1-10); -- the alkylene group of the carbon numbers 1-20 which may also contain these atoms, or aralkylene group; -- it has these atoms at the end -- The alkylene ether group of carbon numbers 1-20 ([alkyleneoxy radical] For example, a -O-CH₂ CH₂-radical, alkylene amino group (For example, -NH-CH₂ CH₂-radical etc.) or an alkylene thioether radical (an alkylene thio radical --) For example, a -S-CH₂ CH₂-radical; aralkylene ether group [which has these atoms at the end / of carbon numbers 1-20] (aralkylene oxy-radical), aralkylene amino-group, or aralkylene thioether radical; etc. is mentioned.

[0045]

Here, as an alkyl group of carbon numbers 1-10, the methyl group and ethyl group containing an isomer, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, a phenyl group, a toluyl radical, etc. are mentioned.

As for oxygen atoms, such as the alkylene ether or an aralkylene ether group, nitrogen atom, and sulfur atom of the carbon numbers 1-20 which may also contain the oxygen atom, the sulfur atom, the amino group and the oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom of the above-mentioned substituent B, it is desirable for it to be combined with the adjoining carbonyl group and to form an ester group, an amide group, an imide radical, a thioester radical, etc. respectively.

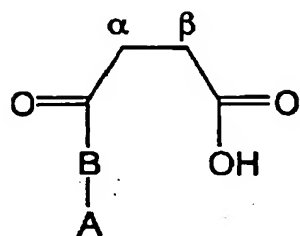
the inside which described Substituent B above -- oxygen atom, sulfur atom, or amino-group; -- it has these at the end -- The alkylene ether group, alkylene amino group, or alkylene thioether radical of carbon numbers 1-20 is desirable. the amino group (NH) and the alkylene amino group (a -NH-CH₂-radical and a -NH-CH₂ CH₂-radical --) -- A NH-CH₂ CH₂ CH₂-radical and especially an alkylene ether group (a -O-CH₂-radical, a -O-CH₂ CH₂-radical, -O-CH₂ CH₂ CH₂-radical) are desirable.

[0046]

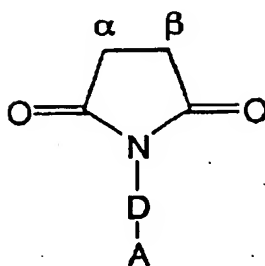
As for a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle, it is more desirable to be introduced into the above-mentioned polymer principal chain at least by the alpha position or beta as one side chain expressed with the following type (2) or (3).

[0047]

[Formula 9]



(2)



(3)

(A is nitrogen-containing heterocycle among a formula, and B and D are the organic radicals which may also contain single bond; oxygen atom, nitrogen atom, or sulfur atom; or these.)
[0048]

Here, the nitrogen-containing heterocycle A is fundamentally [as the nitrogen-containing heterocycle A of the above-mentioned formula (1)] the same, and is fundamentally [as the substituent B of the above-mentioned formula (1)] the same. [of Substituents B and D] However, as for the substituent D in a formula (3), it is desirable that it is the alkylene group or aralkylene group of carbon numbers 1-20 which may also contain a single bond; oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom, and especially its single bond is desirable also in having illustrated by the substituent B of the above-mentioned formula (1). That is, it is desirable to form the alkylene amino group or aralkylene amino group of carbon numbers 1-20 which may also contain an oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom with the imide nitrogen of the above-mentioned formula (3), and especially that (single bond) that nitrogen-containing heterocycle couples directly with the imide nitrogen of the above-mentioned formula (3) is desirable. The alkylene ether or an aralkylene ether group of carbon numbers 1-20 etc. which specifically has at the end the oxygen atom, sulfur atom, or amino group which did the single bond; above of Substituent D; the methylene group and ethylene containing an isomer, a propylene radical, a butylene radical, a hexylene radical, a phenylene group, a xylylene radical, etc. are mentioned. The alkyl group of carbon numbers 1-10 is fundamentally [as what was illustrated by the above-mentioned formula (1)] the same.

[0049]

Although it is not limited, since especially the rate of the above-mentioned carbonyl content radical and the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle which are contained in thermoplastic elastomer becomes easy to form a complementary interaction with being 2:1 (it being 1:1 in the case of the imide structure of the above-mentioned formula (3) etc.) and can manufacture it easily, it is desirable.

[0050]

As for the side chain which has a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle, it is desirable to be introduced at 0.1-50-mol % of a rate to 100 mol % of principal chain partial (rate of installation), and it is more desirable to be introduced at 1-30-mol % of a rate.

Less than [0.1mol%], if the reinforcement at the time of bridge formation may not be enough and exceeds 50-mol%, crosslinking density becomes high and rubber elasticity may be lost. That is, if it is above-mentioned within the limits, the interaction of the side chains of maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) and thermoplastic elastomer (ii) happens between molecules or by intramolecular, and since balance is often formed, when these consider as a constituent, the tensile strength at the time of bridge formation is very high, and it is excellent [tensile strength] in recycle nature.

[0051]

When a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle are introduced independently, according to the rate of the above-mentioned carbonyl group content radical and the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle, which radical should just consider the

above-mentioned rate of installation on the basis of the radical of the one more superfluous in many cases that what is necessary is just to consider both radicals as a lot. When for example, a principal chain part is ethylene-propylene rubber, the monomer of this rate of installation into which per ethylene and propylene monomeric unit 100 unit and a side-chain part were introduced is 0.1 - 50 unit extent.

[0052]

It is desirable that the glass transition point is 25 degrees C or less, and when this elastomer (ii) has two or more glass transition points, or when using together two or more sorts of elastomers, as for at least one of the glass transition points, it is desirable [thermoplastic elastomer (ii)] that it is 25 degrees C or less. If a glass transition point is 25 degrees C or less, it becomes easy to carry out kneading when adjusting a constituent, and excels in workability. Moreover, it excels also in the handling nature when carrying out thermal dissociation of the constituent (bridge formation in a constituent).

Thermoplastic elastomer (ii) is one-sort independent, or two or more sorts can be used together and used for it. The mixing ratio in this case can be made into the ratio of arbitration according to the application for which a constituent is used, the physical properties required of a constituent.

[0053]

Especially the manufacture approach of thermoplastic elastomer (ii) is not limited, but can choose the usual approach.

What has a carbonyl group content radical and nitrogen-containing heterocycle in the same side chain also among thermoplastic elastomer (ii) is obtained by making the carbonyl content radical denaturation polymer of for example, an elastomeric polymer react with the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle.

Diene system rubber, such as butadiene rubber, the toluene solution containing a maleic anhydride or mercaptoacetic acid, or alpha olefins, such as olefin system rubber, for example, a propylene etc., such as EPM, and the toluene solution containing mercaptoacetic acid is made to specifically react under nitrogen-gas-atmosphere mind under a room temperature or heating, the elastomer which denaturalized by the carbonyl content radical is obtained, and it is obtained by making this elastomer and the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle react.

[0054]

Here, the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle may be the nitrogen-containing heterocycle itself, and may be nitrogen-containing heterocycle which has carbonyl content radicals, such as a maleic anhydride, and the substituents (for example, a hydroxyl group, a thiol group, amino group, etc.) which react. Moreover, what is necessary is just to make the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle react with a part of carbonyl content radical of a carbonyl content radical denaturation elastomer, or the whole quantity. A part is more than 50mol% preferably to 100 mol % of carbonyl content radicals, and is more than 80mol% more preferably. If it is this range, the effectiveness which introduced nitrogen-containing heterocycle will be discovered, and the tensile strength at the time of bridge formation will increase more. It is desirable especially to make the whole quantity (100-mol%) of a carbonyl content radical react with this compound in that it excels in tensile strength, a compression set, and workability.

[0055]

The elastomer which denaturalized by the above-mentioned carbonyl content radical A commercial item can also be used. For example, LIR-403 (Kuraray Co., Ltd. make), Maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber, such as LIR-410A (Kuraray Co., Ltd. prototype), Carboxyl denaturation nitrile rubbers, such as denaturation polyisoprene rubber, such as LIR-410 (Kuraray Co., Ltd. make), and the KURAI naks 110, 221, and 231 (the poly sir company make), Carboxy denaturation polybutenes, such as CPIB (the Nippon Oil chemistry company make) and HRPIB (Nippon Oil chemistry lab prototype), NYUKURERU (the Mitsui DEYUPON poly chemical company make) YUKARON (Mitsubishi Chemical make), Maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene rubber, such as TAFUMAM (MA8510, Mitsui Chemicals, Inc. make), Maleic-anhydride

denaturation ethylene-butene rubber, such as TAFUMAM (MH7020, Mitsui Chemicals, Inc. make), The maleic-anhydride denaturation polyethylene of ADOMA (LF128 grade, Mitsui Chemicals, Inc. make), the maleic-anhydride denaturation polypropylene of ADOMA (QB550 grade, Mitsui Chemicals, Inc. make), etc. can be mentioned.

[0056]

Moreover, you may introduce into the side chain of an elastomeric polymer, after making the compounds which can introduce a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle react.

[0057]

When compounding the thermoplastic elastomer which has independently a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle in a side chain, respectively, copolymerization of the monomer which can form the principal chain of this elastomeric polymer, and the monomer containing a carbonyl content radical is carried out, the above-mentioned thermoplastic elastomer may be manufactured directly, a principal chain (elastomeric polymer) may be beforehand formed by a polymerization etc., and, subsequently graft denaturation may be carried out by the above-mentioned carbonyl content radical.

In each above-mentioned manufacture approach, it can check whether each radical of the side chain of thermoplastic elastomer is combined independently, or it joins together mutually with analysis means usually used, such as NMR and an IR spectrum.

[0058]

Thermoplastic elastomer (ii) compounds the carbonyl content radical denaturation elastomeric polymer which introduced the carbonyl content radical first also by the above-mentioned manufacture approach. Next, the elastomeric polymer which the approach of making react with the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle, and introducing nitrogen-containing heterocycle is desirable, and has especially a cyclic anhydride in a side chain. By making the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle react at the temperature in which the compound which can introduce nitrogen-containing heterocycle can carry out a chemical bond (for example, covalent bond, ionic bond) to a cyclic anhydride radical It is desirable to make a carbonyl content radical and nitrogen-containing heterocycle introduce into the principal chain of an elastomeric polymer (for ring breakage of the cyclic anhydride radical to be carried out). The concrete point is indicated by JP,2000-169527,A about manufacture of this elastomer.

[0059]

Nitrogen-containing heterocycle of this invention is used as "a nitrogen-containing n membered-ring compound ($n \geq 3$)" for convenience, and the joint location of nitrogen-containing heterocycle is explained.

The joint location ("the 1-n-th place") explained below is based on an IUPAC nomenclature. For example, in the case of the compound which has three nitrogen atoms which have an unshared electron pair, the ranking based on an IUPAC nomenclature determines a joint location. Specifically, the joint location was described in five membered-rings which carried out [above-mentioned] instantiation, six membered-rings, and the nitrogen-containing heterocycle of the condensed ring.

In thermoplastic elastomer (ii), especially the joint location of the nitrogen-containing n membered-ring compound combined with a principal chain through a direct or organic radical may not be limited, but which joint location (the place [1st] - the n-th place) is sufficient as it. Preferably, it is the 1st place of the or the place [3rd] - the n-th place.

Since one cases (for example, pyridine ring etc.) are inferior to physical properties, such as tensile strength when considering as a constituent that a chelate is easy to be formed by intramolecular, in the nitrogen atom contained in nitrogen-containing heterocycle, the 2nd place is not desirable.

[0060]

Since the distance of the nitrogen atom of nitrogen-containing heterocycle and a carbonyl group is separated even if it has a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle in the same side chain if the nitrogen-containing n membered-ring compound has combined with the principal

chain by the 1st place of its or the place [3rd] – the n-th place, the chelate in intramolecular is hard to be formed, and improvement in an intermolecular chelate and the bridge formation reinforcement (tensile strength when considering as a constituent) by formation of ionic bond can be expected, and crosslinking density improves. When nitrogen-containing heterocycles are five membered-rings, 3 or the 4th place is desirable, and especially the 3rd place is desirable. By choosing the joint location of nitrogen-containing heterocycle, bridge formation by hydrogen bond, ionic bond, coordinate bond, etc. is easy to be formed, and thermoplastic elastomer (ii) does not spoil the compression set when considering as a constituent, but is excellent between the molecules of elastomers (ii), or in Hazama with maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) at workability and recycle nature.

[0061]

The constituent of this invention contains the compound (iii) containing a metallic element. If the compound which contains a metallic element in thermoplastic elastomer (ii) is added as described above, ionic bond, coordinate bond, etc. with the carbonyl group or nitrogen-containing heterocycle contained in the metallic element and thermoplastic elastomer (ii) of the compound containing this metallic element will be formed, and crosslinking density will improve. Moreover, the interaction (hydrogen bond) of Hazama of a carbonyl group and nitrogen-containing heterocycle is strengthened by this ionic bond and coordinate bond. Therefore, configuration retention (compression set), a degree of hardness, etc. are improved.

[0062]

Although the compound (iii) containing a metallic element will not be limited especially if it is a compound containing at least one metallic element, it is desirable that it is a compound containing the metallic element containing one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of Li, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, and aluminum. Specifically as a compound containing this metallic element, unsaturated fatty acid salts, such as a saturated fatty acid salt of the carbon numbers 1–20, such as formate containing one or more sorts of these metallic elements, acetate, and a stearate, and acrylate (meta), a metal alkoxide (reactant with the alcohol of carbon numbers 1–12), a nitrate, a carbonate, a hydrogencarbonate, a chloride, oxide, a hydroxide, a complex with diketone, etc. are mentioned.

Here, "the complex with diketone" says the complex which 1 and 3-diketone (for example, acetylacetone) etc. configured in the metal atom.

[0063]

Although the configuration retention and compression set are improved more by containing the compound (iii) which contains a metallic element in the constituent of this invention Ti, aluminum, and Zn of a metallic element are desirable at the point that the effectiveness is especially large. As a compound containing a metallic element, the saturated fatty acid salt of the carbon numbers 1–20, such as these acetate and a stearate, A metal alkoxide (reactant with the alcohol of carbon numbers 1–12), an oxide, A hydroxide and a complex with diketone are desirable and especially a complex with the saturated fatty acid salt of the carbon numbers 1–20, such as a stearate, a metal alkoxide (reactant with the alcohol of carbon numbers 1–12), and diketone is desirable.

[0064]

As alcohol of carbon numbers 1–12, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, a butanol, 2-butanol, 1-methyl-2-butanol, t-butanol, an octanol, decanol, a dodecanol, a phenol, and a naphthol are mentioned.

As saturated fatty acid of carbon numbers 1–20, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, etc. are mentioned.

as diketone used for a complex with diketone, 1, 3-diketone, 1, 4-diketone, 1, and 5-diketone is mentioned, and, more specifically, 1, such as 1, such as 1, such as acetylacetone, 2, 4-hexane dione, benzoylacetone, and dibenzoylmethane, 3-diketone; acetonylacetone, and phenacyl acetone, 4-diketone; 2, and 6-heptane dione, and 5-diketone are mentioned, for example.

[0065]

The constituent of this invention contains one or more sorts for the compound (iii) containing the above-mentioned metallic element. The mixing ratio in the case of containing two or more

sorts can be made into the ratio of arbitration according to the application for which a constituent is used, the physical properties required of a constituent.

The content of the compound containing the above-mentioned metallic element is 0.05–1.5Eq to the nitrogen-containing heterocycle contained in the above-mentioned thermoplastic elastomer (ii), and is 0.2–1.0Eq especially preferably 0.1–1.0Eq preferably. If it is this range, it excels in physical properties, such as a compression set of a constituent, and a degree of hardness.

In addition, all the hydroxides that the metal can take, a metal alkoxide, or carboxylate can be used for the compound (iii) containing a metallic element. For example, when a hydroxide is taken for an example and a metal is iron, they are $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$. It may use independently, respectively, or you may mix and use.

[0066]

Although it is desirable to contain one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of Li, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, and aluminum as for the compound (iii) containing the metallic element used by this invention, it may contain metallic elements other than these in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. Although especially the content of metallic elements other than these in the compound (iii) containing this metallic element is not limited, it is desirable that it is 1–50-mol% to all the metallic elements in this compound (iii), for example.

[0067]

As for the constituent of this invention, it is desirable to contain carbon and/or a silica as a reinforcing agent.

Especially carbon is not limited, for example, carbon black is mentioned, and the content is the 1 – 200 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section (when using by the carbon independent), is the 20 – 100 mass section preferably, and is 30 – 80 mass section more preferably.

Carbon black of carbon is desirable and this carbon black is suitably chosen according to an application. Generally, carbon black is classified into hard carbon and soft carbon based on particle diameter. The reinforcement nature of soft carbon to rubber is low, and the reinforcement nature of hard carbon to rubber is [soft carbon] strong. It is desirable to use the strong hard carbon of reinforcement nature especially in this invention.

[0068]

Especially a silica is not limited, for example, fumed silica, a baking silica, a sedimentation silica, a grinding silica, fused silica, and a silicious marl are mentioned, and the content is the 1 – 200 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section (when using by the silica independent), is the 20 – 100 mass section preferably, and is 30 – 80 mass section more preferably. Also in this, a sedimentation silica is desirable.

When using a silica as a reinforcing agent, a silane coupling agent can be used together. As a silane coupling agent, screw (triethoxy silyl propyl) tetrasulfide (Si69), screw (triethoxy silyl propyl) disulfide (Si75), gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0069]

The content in the case of using carbon and a silica together (carbon and total quantity of a silica) is the 1 – 200 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, is the 20 – 100 mass section preferably, and is 30 – 80 mass section more preferably.

[0070]

The constituent of this invention can contain various additives, such as reinforcing agents other than polymers other than the elastomeric polymer of this invention, carbon, and a silica, an antioxidant, an antioxidant, a pigment (color), a plasticizer, a thioxotropy grant agent, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, a solvent, a surface active agent (a leveling agent is included), a dispersant, a dehydrating agent, a rust-proofer, an adhesion grant agent, an antistatic agent, and a filler, etc. in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed.

[0071]

Although what is generally used can be used for the above-mentioned additive etc. and it

illustrates the part concretely below, it is not restricted to what was these-illustrated.

As the elastomer (i) of this invention, and polymers other than (ii), like the above-mentioned reason, the polymer 25 degrees C or less of glass transition temperature is desirable, and it is desirable that it is in any of what is used especially as a principal chain of this invention. More preferably, it is natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), a styrene butadiene rubber (SBR), isobutylene isoprene rubber (IIR), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), ethylene-propylene rubber (EPM), and ethylene-butene rubber (EBM), and it is desirable to use the polymer which does not have the unsaturated bond of IIR, EPM, and EBM especially, or a polymer with few unsaturated bonds (for example, EPDM). These other polymers may make one sort or two sorts or more contain. The content of this polymer has the desirable 0.1 - 100 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 - 50 mass section is more desirable.

[0072]

As reinforcing agents other than carbon and a silica, for example, ferrous oxide, a zinc oxide, titanium oxide, the barium oxide, a magnesium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, zinc carbonate, agalmatolite clay, kaolin clay, baking clay, etc. are mentioned, these contents have the desirable 20 - 100 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 30 - 80 mass section is more desirable.

As an antioxidant, for example, compounds, such as a hindered amine system of a hindered phenol system, aliphatic series, and aromatic series, are mentioned, 0.1 - 10 mass section of a content is desirable to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 - 5 mass section is more desirable.

[0073]

As an anti-oxidant, for example, butylhydroxytoluene (BHT), butylhydroxyanisole (BHA), etc. are mentioned, 0.1 - 10 mass section of a content is desirable to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 - 5 mass section is more desirable.

As a pigment, organic pigments, such as inorganic pigments, such as a titanium dioxide, a zinc oxide, ultramarine blue, red ocher, a lithopone, lead, cadmium, iron, cobalt, aluminum, a hydrochloride, and a sulfate, an azo pigment, and a copper-phthalocyanine pigment, etc. are mentioned, 0.1 - 10 mass section of a content is desirable to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 - 5 mass section is more desirable.

[0074]

As a plasticizer, polyester, a polyether, epoxy systems including derivatives, such as a benzoic acid, a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, an adipic acid, sebacic acid, a fumaric acid, a maleic acid, an itaconic acid, and a citric acid, etc. are mentioned.

As a thioxotropy grant agent, Benton, a silicic acid anhydride, a silicic-acid derivative, a urea derivative, etc. are mentioned.

As an ultraviolet ray absorbent, a 2-hydroxy benzophenone system, a benzotriazol system, a salicylate system, etc. are mentioned.

As a flame retarder, antimony systems, such as halogen systems, such as the Lynn systems, such as TCP, chlorinated paraffin, and a park RORUPENTA cyclo decane, and antimony oxide, an aluminum hydroxide, etc. are mentioned.

[0075]

As a solvent, ester systems [, such as ether system; ethyl acetate,], such as ketone system; diethylether, such as halogenated hydrocarbon system; acetones [, such as hydrocarbon system; tetrachloromethane,], such as a hexane and toluene, and a methyl ethyl ketone, and a tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

As a surface active agent (leveling agent), poly butyl acrylate, poly dimethylsiloxane, a denaturation silicone compound, a fluorochemical surfactant, etc. are mentioned.

Vinylsilane etc. is mentioned as a dehydrating agent.

[0076]

As a rust-proofer, zinc phosphate, a tannic-acid derivative, phosphoric ester, a basic sulfonate, various rust preventive pigments, etc. are mentioned.

As an adhesion grant agent, the silane compound and titanium coupling agent which have a well-

known silane coupling agent and an alkoxy silyl radical, a zirconium coupling agent, etc. are mentioned. Trimethoxy vinylsilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane, etc. are more specifically mentioned.

Generally as an antistatic agent, hydrophilic compounds, such as quarternary ammonium salt or polyglycol, and an ethyleneoxide derivative, are mentioned.

The content of a plasticizer has desirable 0.1 – 50 mass section to the above-mentioned thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 – 30 mass section is more desirable.

The content of other additives has desirable 0.1 – 10 mass section, and its 1 – 5 mass section is more desirable.

[0077]

Although the thermoplastic elastomer of this invention has some which can carry out self-bridge formation, a vulcanizing agent, a vulcanization assistant, a vulcanization accelerator, a retarder, etc. can also be used together in the range which does not spoil the purpose of this invention.

As a vulcanizing agent, vulcanizing agents, such as a sulfur system, an organic peroxide system, a metallic-oxide system, phenol resin, and quinonedioxime, are mentioned.

As a sulfur system vulcanizing agent, powder sulfur, sedimentation nature sulfur, high dispersibility sulfur, surface-preparation sulfur, insoluble sulfur, JIMORUFO phosphorus disulfide, alkylphenol disulfide, etc. are mentioned, for example.

As a vulcanizing agent of an organic peroxide system, benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-JI (par oxyl benzoate), etc. are mentioned, for example.

As others, magnesium oxide, a litharge, p-quinonedioxime, tetra-chloro-para benzoquinone, p-dibenzoyl quinonedioxime, Polly p-dinitroso benzene, methylenedianiline, etc. are mentioned.

[0078]

As a vulcanization assistant, fatty-acid zinc, such as fatty-acid; acetyl acid zinc, such as an acetyl acid, a propionic acid, butanoic acid, stearin acid, an acrylic acid, and a maleic acid, zinc propionate, butanoic acid zinc, zinc stearate, acrylic-acid zinc, and maleic-acid zinc, etc. is mentioned.

Thiazole systems [, such as a thiuram system; hexamethylenetetramine /, such as guanidine system; dibenzothiazyl disulfide (DM), such as aldehyde ammonia system; diphenylguanidine], such as a vulcanization accelerator, and tetramethylthiuramdisulfide (TMTD), a tetraethylthiuram disulfide (TETD); sulfenamide system [, such as cyclohexylbenzothiazyl sulfenamide]; etc. is mentioned. Furthermore, alkylphenol resin, its halogenide, etc. can also be used.

as a retarder, halogenide; 2-mercapto Benz imidazole; Santogard PVI, such as nitroso compound; TORIKURORU melanin, such as a polymer of organic-acid; N-nitroso diphenylamines, such as phthalic anhydride, a benzoic acid, a salicylic acid, and an acetylsalicylic acid, an N-nitroso phenyl-beta-naphthylamine, and an N-nitroso-TORIMECHIRU-dihydroquinoline, etc. is mentioned, for example.

Contents, such as these vulcanizing agents, have desirable 0.1 – 20 mass section to the thermoplastic-elastomer (ii) 100 mass section, and its 1 – 10 mass section is more desirable.

[0079]

Especially the manufacture approach of the constituent of this invention should just mix various additives etc. with a roll, a kneader, an extruder, an omnipotent agitator, etc. if needed [the compound and if needed] which are not limited, for example, contain the above-mentioned thermoplastic elastomer, maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer, and a metallic element.

[0080]

The hardening conditions in the case of carrying out permanent bridge formation of the constituent of this invention by the cross linking agent can be suitably chosen according to the various components to blend, and are not restricted especially. For example, the hardening conditions stiffened in 5 – 30 minutes at the temperature of 150–200 degrees C are desirable.

[0081]

By heating the constituent of this invention at about 120–180 degrees C, the crosslinking bond

(structure of cross linkage) of three dimensions dissociates, and a fluidity is given. It is thought that it is for the interaction of the side chains currently formed between molecules or by intramolecular to become weaker.

[0082]

The thermoplastic-elastomer constituent of this invention can utilize rubber elasticity, and can use it for various rubber applications. Moreover, if it is used as hot melt adhesive or an additive included in this, since thermal resistance and recycle nature can be raised, it is desirable. It can use especially suitable for the circumference of an automobile etc.

[0083]

As a circumference of the above-mentioned automobile, specifically For example, the tread of a tire, carcass; -- the radiator grille of sheathing, a side mall, and a garnish (a pillar --) The rear ** cowl top, aero parts (an air dam, spoiler), A wheel cover, a weather strip, a cow belt grill, an air outlet louver, an air scoop, a hood blister, a ventilation regio-oralis article, and corrosive protection cure components (an exaggerated fender --) A side seal panel, a mall (a window, a hood, door belt), Marks; A door, a light, the weather strip of a wiper, a glass run, Components for interior window frames, such as a glass run channel; An air duct hose, a radiator hose, Brake hose; A crankshaft seal, bulb oil flinger, a cylinder-head-cover gasket, An A/T oil-cooler hose, missions oil seal, a P/S hose, Lubricating oil system components, such as P/S oil seal; A fuel hose, an emission control hose, Fuel system components, such as an inlet filler hose and tire FURAMU; An engine mount, Components for vibrationproofing, such as in tank pump mounting; Boots;A/C hose, such as a CVJ boot and a rack & pinion boot, Components for air conditionings, such as an A/C seal; sealer [, such as belt components; window shielding sealers, such as a timing belt and a belt for auxiliary machinery, a vinyl plastisol sealer, an anaerobic sealer, a body sealer and a spot weld sealer,]; etc. is mentioned.

[0084]

Moreover, if it is made to contain in the resin or rubber which starts cold flow at a room temperature as for example, a flow inhibitor as a modifier of rubber, the flow and cold flow at the time of extrusion can be prevented.

Furthermore, by including carbon, a silica, etc., tensile strength, tear strength, and flexural strength of the elastomer constituent of this invention can improve, and it can be especially used especially for applications, such as a tire, a hose, a belt, a sheet, a rubber vibration insulator, a roller, lining, a rubber coated fabric, a sealant, a glove, and a fender, suitably.

[0085]

The constituent of this invention is a constituent with which physical properties, such as a compression set, were not spoiled, but workability and recycle nature have been improved by mixing maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i).

[0086]

[Example]

Next, although an example is shown and this invention is explained more concretely, this invention is not limited to these.

[0087]

<Elastomer (i)>

Maleic-anhydride denaturation ethylene propylene rubber (the Mitsui Chemicals, Inc. make, TAFUMA M MA8510) was used for maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i-1). Maleic-anhydride denaturation ethylene propylene rubber (rate %, weight average molecular weight 90,000 of 0.8 mols of product [made from DMS], prototype, and ethylene content % and maleic-anhydride denaturation of 60 mols) was used for maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i-2).

The structure of maleic-anhydride denaturation thermoplastic elastomer (i) is shown in a formula (4).

[0088]

<Elastomer (ii)>

Thermoplastic elastomer (ii) was compounded by the following approaches.

4H-3-amino-1,2,4-triazole (product made from Japanese Carbide) 1.88g (22.4mmol) was added

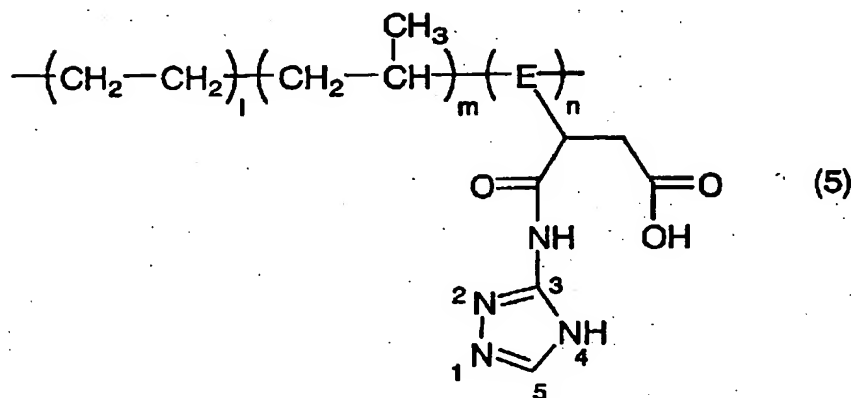
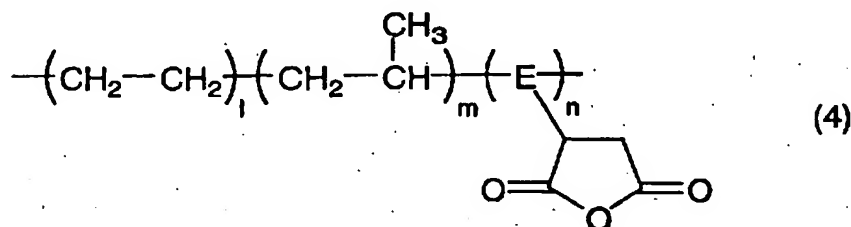
to 100g (rate %, weight average molecular weight 90,000 of 0.8 mols of product [made from DMS], prototype, and ethylene content % and maleic-anhydride denaturation of 60 mols) (maleic-anhydride frame 22.4mmol) of maleic-anhydride denaturation ethylene propylene rubbers, and heating stirring was carried out for 30 minutes at 170 degrees C by the kneader. The reactant checked that it was the thermoplastic elastomer (ii-1) (formula (5)) of the following structure by NMR and IR.

[0089]

Using 4H-3-amino-1,2,4-triazole (product made from Japanese Carbide) 0.94g (11.2mmol), it compounded similarly and thermoplastic elastomer (ii-2) was obtained.

[0090]

[Formula 10]



(E expresses ethylene residue or propylene residue among a formula.) Moreover, I expresses an ethylene content and n expresses the rate of maleic-anhydride denaturation.

[0091]

The reagent made from Kanto Chemistry was used for zinc stearate (ZnSt2) and titanium tetra-n-butoxide (Ti4 (OBu)) and aluminum TORISO propoxide (aluminum3 (OPr)).

The Tokai Carbon Co., Ltd. make and the diamond black G were used for carbon black.

[0092]

<Examples 1-3 and the examples 1-9 of a comparison>

It was the mass ratio (equivalent ratio to the triazole ring by which the compound containing a metallic element is contained in thermoplastic elastomer (ii)) shown in the 1st table, and it mixed and considered as the elastomer constituent.

The workability and recycle nature of a class product which were obtained were evaluated, and measurement and the tension test of a compression set were performed. The result is shown in the 1st table.

In addition, in the compression set and tension test in the 1st table, it means that the measurement in the corresponding conditions was not able to do the blank. Moreover, the constituent of the example 9 of a comparison could not produce a sample, and measurement of a compression set and a tension test of it was not completed.

[0093]

<Workability evaluation>

The condition at the time of preparation (kneading) of an elastomer constituent estimated. That to which "**" and this lump were not able to knead many things which the lump with which "O" and an elastomer condensed what has been kneaded to homogeneity has checked was made into "x."

[0094]

<Compression set (C-Set)>

About each above-mentioned elastomer constituent, the heat press was carried out for 10 minutes at 170 degrees C, after producing the sheet of 2mm thickness, the sheet was piled up, the heat press was carried out for 20 minutes at 170 degrees C, and the RYUPEKE sample was produced.

The compression set after compressing this RYUPEKE sample 25% with an exclusive fixture and leaving it at 70 degrees C for 22 hours was measured according to JIS K 6262.

[0095]

<Recycle nature (repeat shaping trial)>

About each above-mentioned elastomer constituent, the heat press was carried out for 10 minutes at 170 degrees C, after producing the sheet of 2mm thickness, the sample was cut finely; press forming was carried out again, and the count which can produce the unified sample without a joint estimated.

What was not able to produce "O" and the thing currently produced less than 10 times twice or more "**", the thing which has produced once, or once for what has been produced 10 times or more was made into "x."

[0096]

<Tension test>

The heat press was carried out for 10 minutes at 170 degrees C, and the sheet of 2mm thickness was produced. The No. 3 dumbbell-like test piece was pierced from the sheet, and the tension test was performed in a part for speed-of-testing/of 500mm based on JIS K 6251. 50% modulus (M50), 100% modulus (M100), 200% modulus (M200), 300% modulus (M300), 400% modulus (M400), breaking strength (TB), and elongation after fracture (EB) were measured at the room temperature.

[0097]

[Table 1]

第 1 表

	実 施 例			比 較 例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エラストマー(i-1) エラストマー(i-2) エラストマー(ii-1) エラストマー(ii-2) Zn (St) , Ti (OBu) , Al (OPr) , カーボンブラック	5	25	20		100		25					
	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100
	0.5当量						0.5当量			1.0当量		
	1.0当量									1.0当量		
	1.0当量									1.0当量 2.0当量		
加工性 圧縮永久歪 (%) リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×
	81	73	65	98	100	100	98	100	80	70	64	
○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×
引張試験 M ₅₀ (MPa) M ₁₀₀ (MPa) M ₂₀₀ (MPa) M ₃₀₀ (MPa) M ₄₀₀ (MPa) T ₀ (MPa) E _B (%)	0.9	1.3	1.2	0.9	4.2	0.4	1.3	0.8	0.8	1.3	1.2	
	1.2	1.9	2.0	1.2	5.1	0.5	1.7	1.1	1.2	1.8	1.9	
	2.0	3.0	3.6	1.7	5.9	0.6	2.2	1.5				
	2.8	4.1	5.2	2.1	7.0	0.7	2.7	1.8				
				2.3	8.4		2.9	2.1				
	3.0	5.4	5.4	2.4	12.3	0.7	3.3	2.3	1.2	2.0	2.0	
	340	370	320	440	710	370	650	470	130	180	150	

[0098]

As shown in the 1st table, the constituent (examples 6-9 of a comparison) which does not contain thermoplastic elastomer (i) is inferior to recycle nature and workability, and the

constituent (examples 1-5 of a comparison) which does not contain the compound (iii) containing a metallic element is inferior to a compression set in it.

It received, and the constituent (examples 1-3) of this invention did not spoil a compression set, but workability and recycle nature have been improved.

[0099]

[Effect of the Invention]

By this invention, physical properties, such as a compression set, are not spoiled but the thermoplastic-elastomer constituent which is excellent in workability and recycle nature can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51814

(P2004-51814A)

(43) 公開日 平成16年2月19日 (2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08L 13/00

C08L 13/00

4J002

C08K 3/00

C08K 3/00

C08K 5/00

C08K 5/00

C08L 15/00

C08L 15/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-212218 (P2002-212218)

(22) 出願日 平成14年7月22日 (2002.7.22)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72) 発明者 名取 潤一郎

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れる熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) と、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマー (i i) と、金属元素を含む化合物 (i i i) とを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

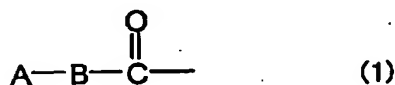
【請求項 1】

無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) と、
側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマー (i i) と、
金属元素を含む化合物 (i i i) と、
を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

前記側鎖が、下記式 (1) で表される構造を有する、請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化 1】

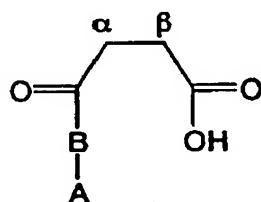


(式中、A は含窒素複素環であり、B は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

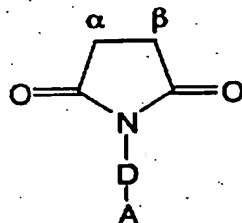
【請求項 3】

前記側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (2) または (3) で表される側鎖を有する、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化 2】



(2)



(3)

(式中、A は含窒素複素環であり、B および D は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

【請求項 4】

前記金属元素を含む化合物 (i i i) の金属元素が、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga および Al よりなる群から選択される 1 種以上の金属元素である、請求項 1～3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環またはピリジン環である、請求項 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性エラストマー (i i) 100 質量部に対して、カーボンおよび／またはシリカを 1～200 質量部含有する、請求項 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性（以下、単に「リサイクル性」という場合がある）を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。特に、圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。加硫ゴムは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせず、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性を付与できる材料が求められている。

【0003】

かかる課題に対し、特開平8-239583号公報には、側鎖にカルボニル基含有基と含窒素複素環含有基とを含み、含窒素複素環含有基がその環構成窒素に対して2位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している有機重合体および特定の金属元素を含む化合物を含有する金属含有有機重合材料が記載されている。この金属含有有機重合材料は、変性を受けていないオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すことができ、低温では架橋形成により優れた破断強度等の機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離（軟化）を繰り返し再現できる。

このような特性を有する金属含有有機重合材料は、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値が高く、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

【0004】

しかし、この金属含有有機重合材料は、物質特性において、加重した際の形状保持率、所定時間加重後に除重した際の圧縮永久歪が十分ではない場合がある。また、この金属含有有機重合材料は、主鎖に熱可塑性エラストマーを用いた場合、硬度が非常に低く、ゴム材としての使用等、弾性部材として使用するにはその特性に不十分な点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記問題を解決する技術として、本発明者らは、側鎖にカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基（ $n \geq 3$ ）とを有し、前記含窒素 n 員環含有基がその3位～ n 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合する熱可塑性エラストマーと、周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族から選択される少なくとも1つの金属の化合物とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が、優れたリサイクル性を損なうことなく、弾性部材として使用するのに十分な硬度を有し、形状保持率が改善された、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性エラストマー組成物を提案した（特願2001-122598号明細書）。

【0006】

しかし、この熱可塑性エラストマー組成物は、用いる金属（金属元素を含む化合物）によっては、該金属を混合して混練する時の操作性（加工性）に劣る場合がある。さらに、近年の技術革新、材料等の最適化、製造工程の簡素化、短縮化等により、熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性、特徴等が高度化する現状においては、熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪等の物性を保持したまま、加工性およびリサイクル性等のさらなる改善が求められている。

【0007】

そこで、本発明は、圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマーと、特定の金属元素を含む化合物とを含有する組成物に、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーを混合させることにより、圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れることを知見し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、上記知見を基になされたものであり、以下の(I)～(VI)を提供する。

10

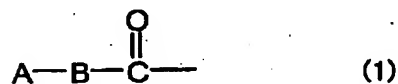
【0010】

(I) 無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー(i)と、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマー(ii)と、金属元素を含む化合物(iii)と、を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【0011】

(II) 前記側鎖が、下記式(1)で表される構造を有する、(I)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化3】



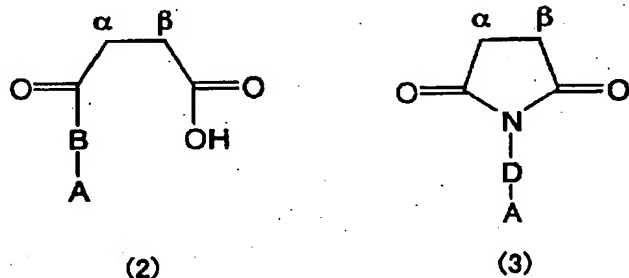
20

(式中、Aは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

【0012】

(III) 前記側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される側鎖を有する、(I)または(II)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化4】



30

(式中、Aは含窒素複素環であり、BおよびDは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

40

【0013】

(IV) 前記金属元素を含む化合物(iii)の金属元素が、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlよりなる群から選択される1種以上の金属元素である、(I)～(III)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0014】

(V) 前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環またはピリジン環である、(I)～(IV)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0015】

(VI) 前記熱可塑性エラストマー(ii) 100質量部に対して、カーボンおよび／ま

50

たはシリカを1~200質量部含有する、(I)~(V)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に「本発明の組成物」という場合がある。）は、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー（i）を含有することを特徴とする。すなわち、本発明の組成物は、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー（i）と、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマー（ii）と、金属元素を含む化合物（iii）とを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

10

【0017】

熱可塑性エラストマー組成物中に金属元素を含む化合物（iii）を含有させることにより、該金属元素を含む化合物の金属元素と熱可塑性エラストマー（ii）に含有されるカルボニル基または含窒素複素環とのイオン結合および配位結合等が形成され架橋密度が向上する。また、カルボニル基と含窒素複素環との間の相互作用（水素結合）が、該イオン結合および配位結合により強められる。そのため、形状保持率（圧縮永久歪）および硬度等が改善されると考えられる。

ここで、上記金属元素を含む化合物の金属元素によっては、該金属元素とカルボニル基または含窒素複素環とにより形成される架橋が強固（永久架橋的）に結合する場合があります、また該架橋の密度が高くなりすぎる場合があります、組成物の加工性が劣ることもある。

20

【0018】

しかし、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー（i）を該組成物に含有させると、該組成物の加工性およびリサイクル性が特に改善される。

この改善効果の理由は現在のところ明らかではないが、その補足的な理由の1つとして、例えば、組成物中で形成される架橋を、エラストマー（i）および（ii）の分子間に分散させることができ、また、形成される架橋の密度を調整できること等が考えられる。

【0019】

本発明で用いる無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー（i）は、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られる。

その側鎖には、無水マレイン酸残基および含窒素複素環以外の官能基を有していてもよいが、無水マレイン酸残基のみを有しているのが好ましい。

30

無水マレイン酸残基は該エラストマー性ポリマーの側鎖または末端に導入（変性）され、その主鎖に導入されることはない。また、無水マレイン酸残基は、環状酸無水物基であり、環状酸無水物基（部分）が開環することもない。

つまり、本発明の無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー（i）は、例えば、後記する式（4）（式中、Eはエチレン残基またはプロピレン残基を表す。）のように、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分がエラストマー性ポリマーと反応して得られる、側鎖に環状酸無水物基を有し含窒素複素環を有しない熱可塑性エラストマーである。

【0020】

無水マレイン酸変性量は、形状保持率および圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れる点で、エラストマー性ポリマーの主鎖部分100mol%に対して、好ましくは0.1~50mol%であり、より好ましくは0.3~30mol%であり、特に好ましくは0.5~10mol%である。

40

【0021】

該エラストマー（i）の主鎖となるエラストマー性ポリマーは、特に限定されず、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であればよいが、そのガラス転移点が室温（25℃）以下のポリマー、つまりエラストマーであるのが好ましい。このようなエラストマー性ポリマーとして、具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレングム、ブチルゴム（II）

50

R)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) 等のジエン系ゴム; エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-ブテンゴム (EBM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴム等のオレフィン系ゴム; エピクロロヒドリンゴム; 多硫化ゴム; シリコンゴム; ウレタンゴム等が挙げられる。

【0022】

また主鎖となるエラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマー (熱可塑性エラストマー) であってもよく、例えば、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー (SBS、SIS、SEBS)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

【0023】

上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよい。その分子量は特に限定されず、組成物の使用目的、組成物に要求される架橋密度等の物性に応じて適宜選択することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を加熱 (脱架橋) した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であるのが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000~100,000であるのが好ましく、1,000~50,000程度が特に好ましい。一方、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体ゴムであるのが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000~2,000,000であることが好ましく、500,000~1,500,000が特に好ましい。

【0024】

本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

【0025】

エラストマー性ポリマーは、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ブチルゴム (IIR) 等のジエン系ゴム; エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-ブテンゴム (EBM) 等のオレフィン系ゴムであるのが特に好ましい。これらのポリマーはガラス転移温度が25℃以下であるため加工性および取扱い性に優れる。またジエン系ゴムを用いると後述する無水マレイン酸での変性が容易であり、オレフィン系ゴムを用いると組成物が架橋した時の引張強度により優れる。

【0026】

本発明において、上記スチレン-ブタジエンゴム (SBR) の結合スチレン量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率に調整できる。

熱可塑性エラストマーの主鎖にEPM、EPDM、EBMを用いる場合は、そのエチレン含量は、好ましくは15~85mol%であり、より好ましくは、50~70mol%である。この範囲であれば、組成物としたときの機械的強度、圧縮永久歪および加工性に優れる。

【0027】

また、上記無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) の主鎖および後述する熱可塑性エラストマー (ii) の主鎖にエチレン-プロピレンゴムを用いる場合は、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) の主鎖のエチレン含量は、後述する熱可塑性エラストマー (ii) の主鎖のエチレン含量より多いのが好ましい。結晶性 (ハードセグメント

含有率)が高い無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) を混合することにより、組成物としたときの機械的強度に優れる。

【0028】

無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) は、通常選択される条件で、エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるし、市販品を使用してもよい。

市販品としては、例えば、LIR-403 (クラレ社製)、LIR-410A (クラレ社試作品) 等の無水マレイン酸変性イソブレンゴム、タフマーM (MA8510、三井化学社製) 等の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム、タフマーM (MH7020、三井化学社製) 等の無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム、アドマー (LF128等、三井化学社製) の無水マレイン酸変性ポリエチレン、アドマー (QB550等、三井化学社製) の無水マレイン酸変性ポリプロピレン等を挙げることができる。

【0029】

本発明の組成物は、上記無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) を1種以上含有する。2種以上含有する場合の混合比は、該組成物が用いられる用途、該組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

上記無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) の含量は、後述する熱可塑性エラストマー (ii) 100質量部に対して、好ましくは1~50質量部であり、より好ましくは3~40質量部であり、特に好ましくは5~30質量部である。

この範囲であれば、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) の添加により、組成物の加工性およびリサイクル性が改善される。

【0030】

本発明の組成物は、熱可塑性エラストマー (ii) を含有する。

熱可塑性エラストマー (ii) は、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する。

ここで本発明において、「側鎖」とはエラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また「側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子 (通常炭素) に、カルボニル含有基と含窒素複素環が化学的に安定な結合 (共有結合) をしていることを意味する。

【0031】

該熱可塑性エラストマー (ii) の主鎖となるエラストマー性ポリマーは、特に限定されず、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であり、そのガラス転移点が室温 (25℃) 以下のポリマー、つまりエラストマーであるのが好ましい。具体的には、上記無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) で説明したものと基本的に同様である。

【0032】

本発明の熱可塑性エラストマー (ii) は、エラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する。

カルボニル含有基としては、カルボニル基を含むものであれば特に限定されず、例えば、アミド、エステル、イミド、カルボキシ基、カルボニル基等が挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に限定されず、例えば、カルボン酸およびその誘導体等が挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、該炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としては、例えば、カルボン酸無水物、アミノ酸、チオカルボン酸 (メルカプト基含有カルボン酸)、エステル、ケトン、アミド類、イミド類、ジカルボン酸およびそのモノエステル等が挙げられる。

【0033】

カルボン酸およびその誘導体等としては、具体的に、例えば、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸等のカルボン酸および置換基含有カルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸

、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチル等の脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチルー m -アミノベンゾエート、メチルー p -ヒドロキシベンゾエート等の芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノンのケトン；グリシン、チロシン、ピロリジン、アラニン、バリン、ロイシシン、セリン、スレオニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、 N -(p -アミノベンゾイル)- β -アラニン等のアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレリアミド、 N -アセチルエタノールアミン、 N , N' -ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、 p -アセトアミド安息香酸等のアミド類；マレインイミド、スクシンイミド等のイミド類が挙げられる。

これらの中でも、カルボニル基を導入しうる化合物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物が好ましく、特に無水マレイン酸が好ましい。

【0034】

熱可塑性エラストマー（ i ）の側鎖に有する含窒素複素環は、直接または有機基を介して主鎖に導入される。

該含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで複素環化合物を用いるのは複素環構造を有すると後述する架橋を形成する水素結合が強くなり組成物の引張強度が向上するためである。

また該複素環は置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子からなる基；シアノ基；アミノ基；芳香族炭化水素基；エステル基；エーテル基；アシル基；チオエーテル基等が挙げられ、これらを組合せて用いることもできる。

これらの置換基の置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、該複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると架橋時の引張強度がより高まり組成物の強度がより向上するので好ましい。

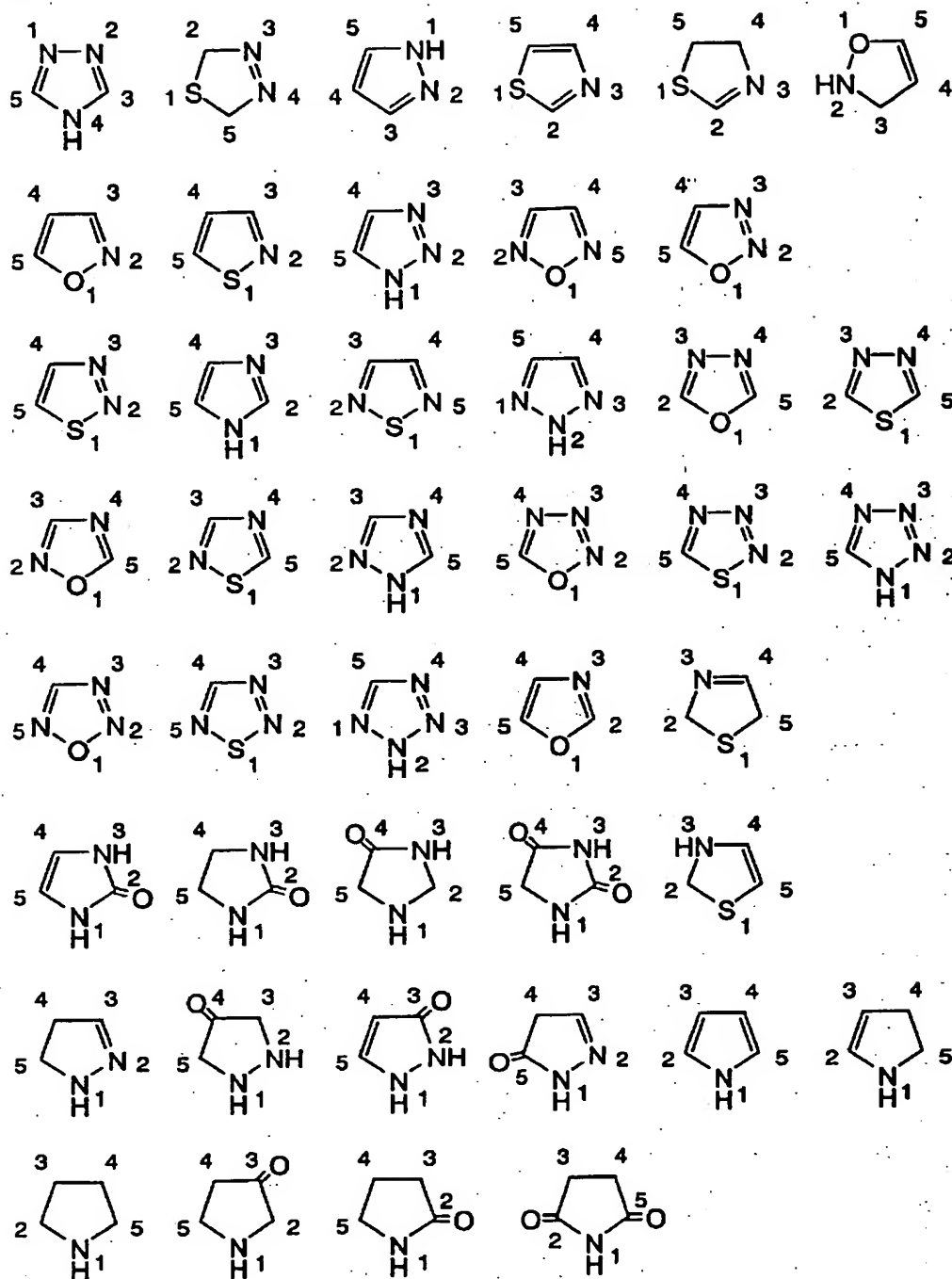
【0035】

このような含窒素複素環としては、例えば、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシル（3-オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 β -イソインジゴ、モノボルフィリン、ジボルフィリン、トリボルフィリン、アザボルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロボルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシン等が挙げられる。このような含窒素複素環のうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらは上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであっても

よい。

【0036】

【化5】



【0037】

また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらについても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

【0038】

10

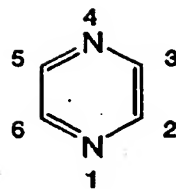
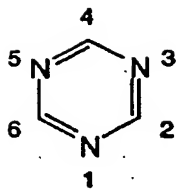
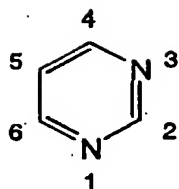
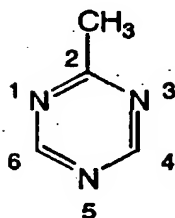
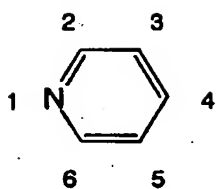
20

30

40

50

【化6】



10

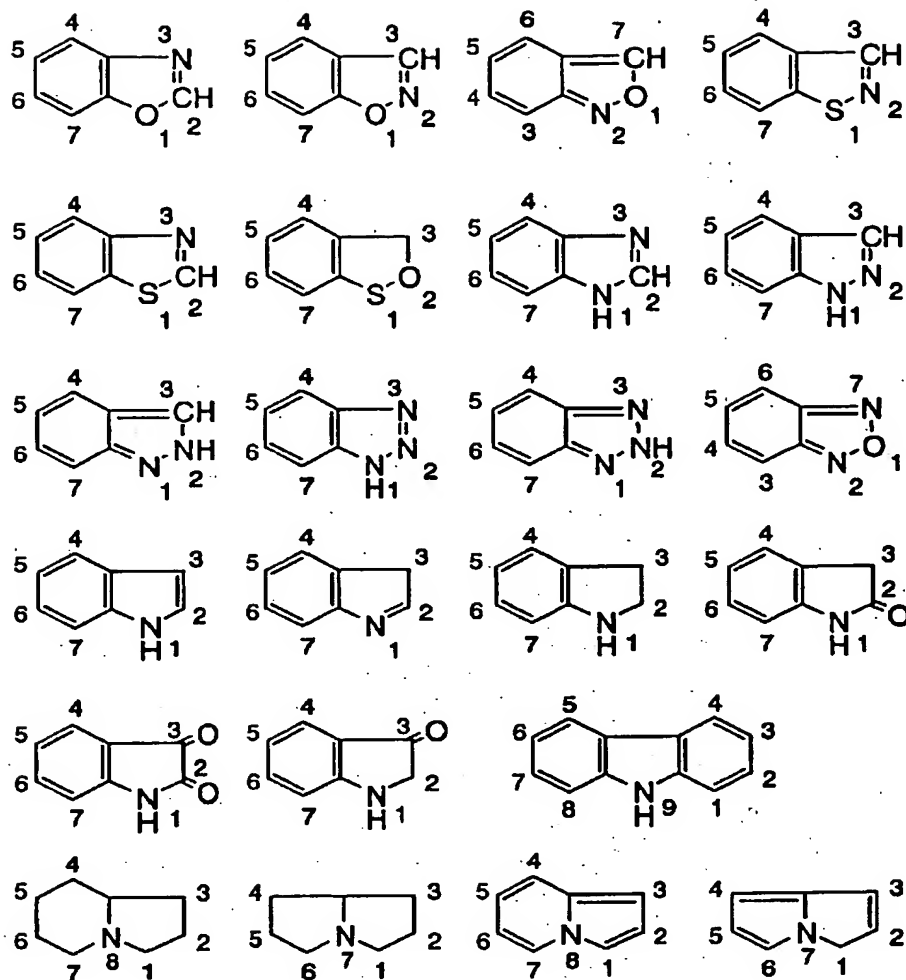
【0039】

また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、例えば下記の縮合環が好ましく例示される。

【0040】

20

【化7】



10

20

30

【0041】

上記した含窒素複素環の中でも、トリアゾール環、ピリジン環またはチアジアゾール環であるのが、熱可塑性エラストマー組成物としたときの機械的強度および圧縮永久歪に優れ、特に加工性に優れるため好ましい。

【0042】

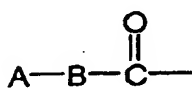
熱可塑性エラストマー (ii) は、上記含窒素複素環が直接または有機基を介して主鎖に導入されるが、好ましくは有機基を介して主鎖に導入される。

熱可塑性エラストマー (ii) は、カルボニル基および含窒素複素環が、互いに独立の側鎖として主鎖に導入されていてもよく、またカルボニル基と含窒素複素環とが互いに異なる基を介して1つの側鎖に結合し主鎖に導入されていてもよい。

カルボニル基および含窒素複素環が、下記式 (1) で表される1つの側鎖として上記ポリマー主鎖に導入されるのが好ましい。

【0043】

【化8】



(1)

50

(式中、Aは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

【0044】

ここで、含窒素複素環Aは、具体的には上記した含窒素複素環である。

置換基Bは、単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基）；これらの原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ基、例えば、 $-O-CH_2-CH_2-$ 基）、アルキレンアミノ基（例えば、 $-NH-CH_2-CH_2-$ 基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、 $-S-CH_2-CH_2-$ 基）；これらの原子を末端に有する、炭素数1～20のアラルキレンエーテル基（アラルキレンオキシ基）、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基；等が挙げられる。

【0045】

ここで、炭素数1～10のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

上記置換基Bの酸素原子、イオウ原子およびアミノ基、ならびに、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等の酸素原子、窒素原子およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ各々エステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成するのが好ましい。

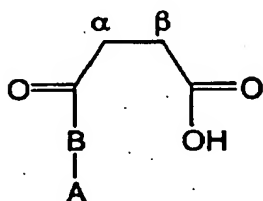
置換基Bは、上記した中でも酸素原子、イオウ原子またはアミノ基；これらを末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基が好ましく、アミノ基（NH）、アルキレンアミノ基（ $-NH-CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2-CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-$ 基）、アルキレンエーテル基（ $-O-CH_2-$ 基、 $-O-CH_2-CH_2-$ 基、 $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ 基）が特に好ましい。

【0046】

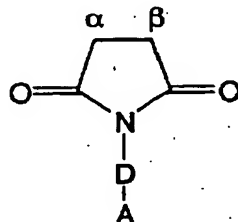
カルボニル基と含窒素複素環は、下記式（2）または（3）で表される1つの側鎖として、その α 位または β 位で上記ポリマー主鎖に導入されるのがより好ましい。

【0047】

【化9】



(2)



(3)

(式中、Aは含窒素複素環であり、BおよびDは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらを含んでもよい有機基である。)

【0048】

ここで、含窒素複素環Aは上記式（1）の含窒素複素環Aと基本的に同様であり、置換基BおよびDは上記式（1）の置換基Bと基本的に同様である。

ただし、式（3）における置換基Dは、上記式（1）の置換基Bで例示した中でも、単結

合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基であるのが好ましく、単結合が特に好ましい。すなわち、上記式(3)のイミド窒素と共に、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成するのが好ましく、上記式(3)のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する(単結合)のが特に好ましい。具体的には、置換基Dは、単結合；上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数1～20のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等；異性体を含む、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

炭素数1～10のアルキル基は、上記式(1)で例示したものと基本的に同様である。

10

【0049】

熱可塑性エラストマーに含有される上記カルボニル含有基と上記含窒素複素環との割合は特に限定されないが、2:1(上記式(3)のイミド構造等の場合は1:1)であると相補的な相互作用を形成しやすくなり、また、容易に製造できるため好ましい。

【0050】

カルボニル含有基と含窒素複素環とを有する側鎖は、主鎖部分100mol%に対して、0.1～50mol%の割合で導入(導入率)されていることが好ましく、1～30mol%の割合で導入されていることがより好ましい。

0.1mol%未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50mol%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。すなわち、上記した範囲内であれば、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー(i)および熱可塑性エラストマー(ii)の側鎖同士の相互作用が、分子間または分子内で起こり、これらがバランスがよく形成されるため、組成物としたときに、架橋時の引張強度が非常に高く、かつリサイクル性に優れる。

20

【0051】

上記導入率は、カルボニル含有基と含窒素複素環が独立に導入されている場合には、上記カルボニル基含有基と上記含窒素複素環との割合に従って、両基を一組として考えればよく、何れかの基が過剰の場合は、多い方の基を基準として考えればよい。

この導入率は、例えば主鎖部分がエチレン-プロピレンゴムである場合には、エチレンおよびプロピレンモノマー単位100ユニット当たり、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1～50ユニット程度である。

30

【0052】

熱可塑性エラストマー(ii)は、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましく、該エラストマー(ii)が2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上のエラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であるのが好ましい。ガラス転移点が25℃以下であれば、組成物を調整する時の混練がしやすくなり加工性に優れる。また組成物(組成物中の架橋)を熱解離させた時の取扱い性にも優れる。

熱可塑性エラストマー(ii)は、1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。この場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

40

【0053】

熱可塑性エラストマー(ii)の製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができる。

熱可塑性エラストマー(ii)のうちでも、カルボニル基含有基と含窒素複素環とを同一側鎖に有するものは、例えば、エラストマー性ポリマーのカルボニル含有基変性ポリマーを、含窒素複素環を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。

具体的には、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムと、無水マレイン酸あるいはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、あるいは、EPM等のオレフィン系ゴム、例えば、プロピレン等の α -オレフィンと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、室温または加熱下で窒素雰囲気下反応させ、カルボニル含有基で変性されたエラストマーを得、このエラスト

50

マーと含窒素複素環を導入しうる化合物とを反応させることにより得られる。

【0054】

ここで、含窒素複素環を導入しうる化合物とは、含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等のカルボニル含有基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有する含窒素複素環であってもよい。また、含窒素複素環を導入しうる化合物は、カルボニル含有基変性エラストマーのカルボニル含有基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、カルボニル含有基100mol%に対して好ましくは50mol%以上であり、より好ましくは、80mol%以上である。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度がより高まる。引張強度、圧縮永久歪、加工性に優れる点で、カルボニル含有基の全量（100mol%）を該化合物と反応させるのが特に好ましい。

【0055】

上記カルボニル含有基で変性されたエラストマーは、市販品を使用することもでき、例えば、LIR-403（クラレ社製）、LIR-410A（クラレ社試作品）等の無水マレイン酸変性イソブレンゴム、LIR-410（クラレ社製）等の変性イソブレンゴム、クライナック110、221、231（ポリサー社製）等のカルボキシ変性ニトリルゴム、CPIB（日石化学社製）、HRPIB（日石化学ラボ試作品）等のカルボキシ変性ポリブテン、ニユクレル（三井デュボンポリケミカル社製）、ユカロン（三菱化学社製）、タフマーM（MA8510、三井化学社製）等の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム、タフマーM（MH7020、三井化学社製）等の無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム、アドマー（LF128等、三井化学社製）の無水マレイン酸変性ポリエチレン、アドマー（QB550等、三井化学社製）の無水マレイン酸変性ポリプロピレン等を挙げることができる。

【0056】

また、カルボニル含有基と含窒素複素環とを導入しうる化合物同士を反応させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に導入してもよい。

【0057】

カルボニル含有基と含窒素複素環とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性エラストマーを合成する場合には、該エラストマー性ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、カルボニル含有基を含むモノマーとを共重合させて、上記熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、あらかじめ重合等により主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記カルボニル含有基でグラフト変性してもよい。

上記の各製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、または互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

【0058】

熱可塑性エラストマー（ii）は、上記の製造方法でも、まずカルボニル含有基を導入したカルボニル含有基変性エラストマー性ポリマーを合成し、次に、含窒素複素環を導入しうる化合物と反応させて含窒素複素環を導入する方法が好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、含窒素複素環を導入しうる化合物とを、含窒素複素環を導入しうる化合物が環状酸無水物基と化学結合（例えば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより、カルボニル含有基と含窒素複素環とをエラストマー性ポリマーの主鎖に導入（環状酸無水物基は開環する）させるのが好ましい。該エラストマーの製造に関して、具体的な点については、特開2000-169527号公報に記載されている。

【0059】

本発明の含窒素複素環を便宜上「含窒素n員環化合物（ $n \geq 3$ ）」とし、含窒素複素環の結合位置について説明する。

以下説明する結合位置（「1～n位」）は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づ

く順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

熱可塑性エラストマー (i i) では、直接または有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環化合物の結合位置は、特に限定されず、いずれの結合位置 (1 位 ~ n 位) でもよい。好ましくは、その 1 位または 3 位 ~ n 位である。

含窒素複素環内に含まれる窒素原子が 1 個 (例えば、ピリジン環等) の場合は、分子内でキレートが形成されやすく組成物としたときの引張強度等の物性に劣るため、2 位は好ましくない。

【0060】

含窒素 n 員環化合物がその 1 位または 3 位 ~ n 位で主鎖と結合していると、同一側鎖にカルボニル基と含窒素複素環を有していても、含窒素複素環の窒素原子とカルボニル基との距離が離れているため、分子内でのキレートが形成されにくく、分子間キレートおよびイオン結合の形成による架橋強度 (組成物としたときの引張強度) の向上が期待でき、また、架橋密度が向上する。含窒素複素環が 5 員環である場合には、3 または 4 位が好ましく、3 位が特に好ましい。

含窒素複素環の結合位置を選択することにより熱可塑性エラストマー (i i) は、エラストマー (i i) 同士の分子間で、または無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) との間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、組成物としたときの圧縮永久歪を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れる。

【0061】

本発明の組成物は、金属元素を含む化合物 (i i i) を含有する。

上記したように熱可塑性エラストマー (i i) に金属元素を含む化合物を加えると、該金属元素を含む化合物の金属元素と熱可塑性エラストマー (i i) に含有されるカルボニル基または含窒素複素環とのイオン結合および配位結合等が形成され架橋密度が向上する。また、カルボニル基と含窒素複素環との間の相互作用 (水素結合) が、該イオン結合および配位結合により強められる。そのため、形状保持率 (圧縮永久歪) および硬度等が改善される。

【0062】

金属元素を含む化合物 (i i i) は、金属元素を少なくとも 1 つ含む化合物であれば特に限定されないが、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga および Al よりなる群から選択される 1 種以上の金属元素を含む金属元素を含む化合物であるのが好ましい。

該金属元素を含む化合物として、具体的には、例えば、これらの 1 種以上の金属元素を含むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数 1 ~ 20 の飽和脂肪酸塩、(メタ) アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド (炭素数 1 ~ 12 のアルコールとの反応物)、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

ここで、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1, 3-ジケトン (例えば、アセチルアセトン) 等が金属原子に配位した錯体をいう。

【0063】

本発明の組成物に金属元素を含む化合物 (i i i) を含有することにより、その形状保持率および圧縮永久歪がより改善されるが、その効果が特に大きい点で、金属元素は Ti、Al、Zn が好ましく、金属元素を含む化合物としてこれらの酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数 1 ~ 20 の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド (炭素数 1 ~ 12 のアルコールとの反応物)、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、ステアリン酸塩等の炭素数 1 ~ 20 の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド (炭素数 1 ~ 12 のアルコールとの反応物)、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

【0064】

炭素数 1 ~ 12 のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-ブタノール、1-メチル-2-ブタノール、t-ブタノール

ル、オクタノール、デカノール、ドデカノール、フェノール、ナフトールが挙げられる。炭素数1~20の飽和脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

ジケトンとの錯体を用いられるジケトンとしては、例えば、1, 3-ジケトン、1, 4-ジケトン、1, 5-ジケトンが挙げられ、より具体的には、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の1, 3-ジケトン；アセトニルアセトン、フェナシルアセトン等の1, 4-ジケトン；2, 6-ヘプタンジオン等の1, 5-ジケトンが挙げられる。

【0065】

本発明の組成物は、上記金属元素を含む化合物 (iii) を1種以上を含有する。2種以上含有する場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

上記金属元素を含む化合物の含量は、上記熱可塑性エラストマー (ii) に含有する含素複素環に対して、0.05~1.5当量であり、好ましくは0.1~1.0当量、特に好ましくは0.2~1.0当量である。この範囲であれば、組成物の圧縮永久歪、硬度等の物性に優れる。

なお、金属元素を含む化合物 (iii) は、その金属のとりうるすべての水酸化物、金属アルコキシド、または、カルボン酸塩等を用いることができる。例えば、水酸化物を例にとると、金属が鉄の場合は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をそれぞれ単独で用いても、また混合して用いてもよい。

【0066】

本発明で用いる金属元素を含む化合物 (iii) は、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlよりなる群から選択される1種以上の金属元素を含有するのが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の金属元素を含有してもよい。

該金属元素を含む化合物 (iii) 中のこれら以外の金属元素の含有率は、特に限定されないが、例えば、該化合物 (iii) 中の全金属元素に対して1~50mol%であるのが好ましい。

【0067】

本発明の組成物は、補強剤としてカーボンおよび/またはシリカを含有するのが好ましい。

カーボンは、特に限定されず、例えば、カーボンブラックが挙げられ、その含量（カーボン単独で用いる場合）は、熱可塑性エラストマー (ii) 100質量部に対して、1~200質量部であり、好ましくは20~100質量部であり、より好ましくは30~80質量部である。

カーボンは、カーボンブラックが好ましく、該カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。

【0068】

シリカは、特に限定されず、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、けいそう土が挙げられ、その含量（シリカ単独で用いる場合）は熱可塑性エラストマー (ii) 100質量部に対して、1~200質量部であり、好ましくは20~100質量部であり、より好ましくは30~80質量部である。このなかでも、沈降シリカが好ましい。

補強剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド (Si69)、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド (Si75)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0069】

カーボンおよびシリカを併用する場合の含量（カーボンおよびシリカの合計量）は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは20～100質量部であり、より好ましくは30～80質量部である。

【0070】

本発明の組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、本発明のエラストマー性ポリマー以外のポリマー、カーボンおよびシリカ以外の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラー等の各種添加剤等を含有することができる。

10

【0071】

上記添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

本発明のエラストマー（i）および（i i）以外のポリマーとしては、上記の理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーが好ましく、特に本発明の主鎖として用いるもののうちの何れかであるのが好ましい。より好ましくは、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）であり、特にIIR、EPM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー（例えば、EPDM）を用いるのが好ましい。該他のポリマーは1種または2種以上を含有させてもよい。該ポリマーの含量は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、0.1～100質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましい。

20

【0072】

カーボンおよびシリカ以外の補強剤としては、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられ、これらの含量は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、20～100質量部が好ましく、30～80質量部がより好ましい。

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、含量は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

30

【0073】

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられ、含量は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられ、含量は、熱可塑性エラストマー（i i）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

40

【0074】

可塑剤としては、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる

50

【0075】

溶剤としては、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系；テトラクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系；酢酸エチル等のエステル系等が挙げられる。

界面活性剤（レベリング剤）としては、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコーン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、ビニルシラン等が挙げられる。

【0076】

防錆剤としては、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、例えば、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキシド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

可塑剤の含量は、上記熱可塑性エラストマー（ii）100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、1～30質量部がより好ましい。その他の添加剤の含量は、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

【0077】

本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ（パーオキシルベンゾエート）等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサーチ、*p*-キノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

【0078】

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛等が挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸等の有機酸；*N*-ニトロソジフェニルアミン、*N*-ニトロソフェニル- β -ナフチルアミン、*N*-ニトロソトリメチル-ジヒドロキノリンの重合体等のニトロソ化合物；トリクロルメラニン等のハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール；サントガー

ドPVI等が挙げられる。

これら加硫剤等の含量は、熱可塑性エラストマー (ii) 100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

【0079】

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記熱可塑性エラストマー、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー、金属元素を含む化合物および必要に応じて各種添加剤等を、ロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合すればよい。

【0080】

本発明の組成物を架橋剤によって永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。例えば、150～200℃の温度で、5～30分で硬化させる硬化条件が好ましい。 10

【0081】

本発明の組成物は、約120～180℃に加熱することにより三次元の架橋結合（架橋構造）が解離し、流動性が付与される。分子間または分子内で形成されている側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

【0082】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、例えばゴム弾性を活用して種々のゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤として、またはこれに含ませる添加剤として使用すると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができるので好ましい。特に自動車周り等に好適に用いることができる。 20

【0083】

上記自動車周りとしては、具体的には、例えば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエタグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールドパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガasket、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットファイラーホース、タイヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウインドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類；等が挙げられる。 30

【0084】

またゴムの改質剤として、例えば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。さらに本発明のエラストマー組成物は、カーボンおよび/またはシリカ等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度が向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防絨材等の用途に特に好適に用いることができる。 40

【0085】

本発明の組成物は、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) を混合することにより、圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性が改善された組成物である。

【0086】

【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるも 50

のではない。

【0087】

<エラストマー (i) >

無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i-1) は、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (三井化学社製、タフマーM MA8510) を用いた。

無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i-2) は、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (DMS (株) 製、試作品、エチレン含有量 60 mol %、無水マレイン酸変性率 0.8 mol %、重量平均分子量 90,000) を用いた。

無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー (i) の構造を式 (4) に示す。

【0088】

<エラストマー (ii) >

熱可塑性エラストマー (ii) は以下の方法により合成した。

無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (DMS (株) 製、試作品、エチレン含有量 60 mol %、無水マレイン酸変性率 0.8 mol %、重量平均分子量 90,000) 100 g (無水マレイン酸骨格 22.4 mmol) に、4H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾール (日本カーバイド (株) 製) 1.88 g (22.4 mmol) を加え、ニーダーにて 170℃ で 30 分間加熱撹拌した。

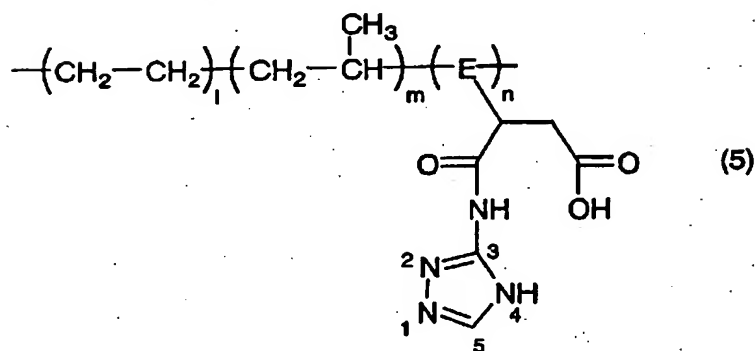
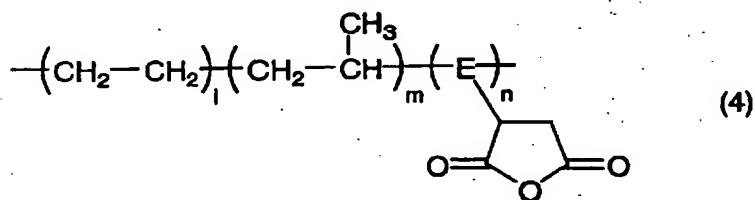
反応物は NMR、IR により、下記構造の熱可塑性エラストマー (ii-1) (式 (5)) であることを確認した。

【0089】

4H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾール (日本カーバイド (株) 製) 0.94 g (11.2 mmol) を用いて、同様に合成し、熱可塑性エラストマー (ii-2) を得た。

【0090】

【化10】



(式中、E はエチレン残基またはプロピレン残基を表す。また、l はエチレン含有量を表し、n は無水マレイン酸変性率を表す。)

【0091】

ステアリン酸亜鉛 (ZnSt₂)、チタニウムテトラ-n-ブトキシド (Ti(OBu)₄) およびアルミニウムトリイソプロポキシド (Al(OPr)₃) は、関東化学

10

20

30

40

50

(株)製試薬を用いた。

カーボンブラックは、東海カーボン社製、ダイアブラック G を用いた。

【0092】

＜実施例 1～3 および比較例 1～9＞

第 1 表に示す質量比（金属元素を含む化合物は熱可塑性エラストマー（ii）に含まれるトリアゾール環に対する当量比）で、混合し、エラストマー組成物とした。

得られた各組成物の加工性およびリサイクル性を評価し、圧縮永久歪の測定および引張試験を行った。その結果を第 1 表に示す。

なお、第 1 表中の圧縮永久歪および引張試験において、空欄は該当する条件における測定ができなかったことを表す。また、比較例 9 の組成物は、サンプルが作製できず圧縮永久歪および引張試験の測定ができなかった。

【0093】

＜加工性評価＞

エラストマー組成物の調製（混練）時の状態により評価した。

均一に混練できたものを「○」、エラストマーが凝集した塊が確認できたものを「△」、該塊が多く混練できなかったものを「×」とした。

【0094】

＜圧縮永久歪み（C-Set）＞

上記各エラストマー組成物について、170℃にて10分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて170℃で20分間熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。

このリュブケサンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃で22時間放置した後の圧縮永久歪みを JIS K 6262 に準じて測定した。

【0095】

＜リサイクル性（繰り返し成形試験）＞

上記各エラストマー組成物について、170℃にて10分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、サンプルを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したサンプルが作製できる回数で評価した。

10回以上作製できたものを「○」、2回以上10回未満作製できたものを「△」、1回のみ作製できたものまたは1回も作製できなかったものを「×」とした。

【0096】

＜引張試験＞

170℃にて10分間熱プレスし、2mm厚さのシートを作製した。シートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、JIS K 6251 に準拠して、引張速度500mm/分にて引張試験を行った。50%モジュラス (M_{50})、100%モジュラス (M_{100})、200%モジュラス (M_{200})、300%モジュラス (M_{300})、400%モジュラス (M_{400})、破断強度 (T_B) および破断伸び (E_B) を室温にて測定した。

【0097】

【表 1】

第 1 表

	実施例			比較例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エラストマー(i-1)	5	25	20	100			25					
エラストマー(i-2)						100						
エラストマー(ii-1)	100	100	100	100			100		100	100	100	100
エラストマー(ii-2)								100				
Zn (St),									0.5当量	1.0当量		
Ti (OBU),												
Al (OPr),												
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×
圧縮永久歪 (%)	81	73	66	98	100	100	98	100	80	70	64	
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×
引張試験												
M ₁₀₀ (MPa)	0.9	1.3	1.2	0.9	4.2	0.4	1.3	0.8	0.8	1.3	1.2	
M ₁₀₀ (MPa)	1.2	1.9	2.0	1.2	5.1	0.5	1.7	1.1	1.2	1.8	1.9	
M ₂₀₀ (MPa)	2.0	3.0	3.6	1.7	5.9	0.6	2.2	1.5				
M ₃₀₀ (MPa)	2.8	4.1	5.2	2.1	7.0	0.7	2.7	1.8				
M ₄₀₀ (MPa)				2.3	8.4		2.9	2.1				
T ₀ (MPa)	3.0	5.4	5.4	2.4	12.3	0.7	3.3	2.3	1.2	2.0	2.0	
E ₀ (%)	340	370	320	440	710	370	660	470	130	180	150	

【0098】

第1表に示すように、熱可塑性エラストマー(i)を含有しない組成物(比較例6~9)は、リサイクル性および加工性に劣り、金属元素を含む化合物(iii)を含有しない組成物(比較例1~5)は、圧縮永久歪に劣る。

対して、本発明の組成物(実施例1~3)は、圧縮永久歪を損なわず、加工性およびリサイクル性が改善された。

【0099】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明により、圧縮永久歪等の物性を損なわず、加工性およびリサイクル性に優れる熱可塑性エラストマー組成物を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC10W AC11X BB20X BB21W BB21X BD17W BG04W CH05W CP05W DA037
DD046 DE226 DE236 DE246 DF036 DJ017 EG026 EG036 EG046 FD017
FD206